

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	レーザーアブレーション型クラスタービーム源の高フラックス化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	石川裕太
Author(English)	Yuta Ishikawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11386号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:長谷川 純,肖 鋒,末包 哲也,小栗 慶之,赤塚 洋
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11386号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和元年度 学位論文

レーザーアブレーション型クラスタービーム源の
高フラックス化に関する研究

東京工業大学大学院
工学院 機械系 機械コース

16D10042

石川 裕太

指導教員 長谷川純 准教授

2020年2月

目次

第1章 序論	1
1.1 クラスター	1
1.2 クラスターイオンと物質の相互作用	2
1.3 クラスターイオン加速	8
1.4 クラスターイオン源	10
1.5 本研究の目的	15
1.6 本論文の構成	16
第2章 実験原理	18
2.1 クラスター核生成理論	18
2.2 レーザーアブレーションによるクラスター生成の原理	24
2.3 クラスターのイオン化	31
2.3.1 多価イオン化の限界	31
2.3.2 クラスターのイオン化エネルギー	35
2.4 超音速ノズル中の流体現象	36
第3章 実験方法	41
3.1 クラスタービーム源	41
3.1.1 アブレーションレーザー	41
3.1.2 レーザー照射キャビティ・ターゲット回転機構	44
3.1.3 低圧バッファ用クラスター源	46
3.1.4 高圧バッファ用クラスター源	49
3.1.5 バッファガス供給系・真空排気系	53
3.2 プラズマ除去電極	55
3.3 スキマー系	56
3.4 飛行時間質量分析装置 (TOFMS)	57
3.4.1 TOFMS の設計	57
3.4.2 イオン化レーザー	66
3.4.3 低分子イオンの除去のための偏向電極の設計	67
3.4.4 放電対策	71

3.4.5	残留分子の除去	72
3.4.6	同期・計測系	74
3.5	粒子速度計測装置	77
3.6	その他の計測系	81
3.6.1	高速撮影	81
3.6.2	蒸着装置と顕微鏡	82
第4章	低圧バッファガスクラスタ源	84
4.1	アブレーション蒸気の高速撮影	84
4.2	Rapid Process におけるクラスター生成	89
4.2.1	実験による観察	89
4.2.2	Rapid Process に関する考察	90
4.3	Slow Process によるクラスター生成	93
4.3.1	蒸着粒子サイズの圧力依存性	95
4.3.2	蒸着粒子サイズのレーザー強度依存性	96
4.3.3	蒸着粒子サイズのレーザースポット径依存性	97
4.3.4	キャビティ形状に対する依存性	98
4.3.5	アルミニウム原子の TOF 計測	99
4.4	低圧バッファガスクラスタ源のまとめ	100
第5章	高圧バッファガスクラスタ源	101
5.1	実験結果	101
5.1.1	TOFMS による生成クラスターの分析	101
5.1.2	TOFMS によるクラスターイオンのフラックス波形計測	107
5.1.3	粒子速度計測	108
5.1.4	イオン化レーザーフルエンス依存性	112
5.1.5	多光子吸収過程によるイオン化	115
5.1.6	クラスター核生成理論との比較	119
5.1.7	アブレーションレーザー強度依存性	122
5.1.8	バッファガス圧力依存性	124
5.1.9	滞留室形状依存性	126
5.1.10	ノズル形状依存性	128
5.1.11	アルミニウムクラスターとシリコンクラスターの比較	132
5.1.12	誘導加速マイクロトロンへの適用可能性	135
5.2	冷却過程に関する考察	136
5.3	高圧バッファガスクラスタ源のまとめ	139

第 6 章 結論	141
6.1 低圧バッファガスクラスター源	141
6.1.1 アブレーション蒸気プルームの高速撮影について	141
6.1.2 Rapid Process について	141
6.1.3 Slow Process について	142
6.2 高圧バッファガスクラスター源	142
6.2.1 クラスター源の性能評価	142
6.2.2 高フラックス化への指針	143
付 録 A 古典的核生成理論	144
A.1 クラスター生成領域の熱力学的な設定	144
A.2 クラスター生成の熱力学	146
A.3 クラスター成長の動力学	148

第1章 序論

1.1 クラスタ

クラスタは多数の同種原子や分子が凝集することにより形成される分子であり、クラスタの構成粒子数(サイズ)が変化するとクラスタの物性も変化する。特にナノクラスタでは分子構造や電子配置が大きく変化するため原子ともバルクの物質とも全く異なった物性を発現する。このようなクラスタの性質が注目されて構成粒子やサイズをコントロールすることで優れた物性を持つ材料が創生できると期待され、多くの研究が行われてきた。1985年に R.E. Smalley らによって発見された炭素のクラスタであるフラーレン (C_{60}) は五角形と六角形を組み合わせることで構成された籠状構造を持つ分子であり、極めて高い対称性を持つ [1]。フラーレンは籠状構造の内部に様々な原子・分子を閉じ込めることが発見され [2]、単分子スイッチ [3] や有機太陽電池 [4] などフラーレンに特有の構造を利用した様々な新規の材料の開発が行なわれている。1987年には首都大学東京の春田正毅らによって一酸化炭素の酸化反応において金ナノクラスタが強い触媒作用を持つことが明らかにされ [5]、ナノクラスタがバルクが持たない化学的な性質を持ちうることで触媒研究に大きなインパクトを与えた。ナノクラスタは体積に対して触媒反応が行われる表面積の割合が非常に大きいため質量あたりの反応効率が大きく、白金などの高い反応効率を持つ貴金属触媒の使用量を大きく減らすことができるとも期待されている。ナノサイズの半導体クラスタは量子ドットへの応用が期待されており、電子の量子閉じ込め効果を利用して半導体材料の電気・光学的な性質を制御することが可能となる [6]。これまでシリコンナノクラスタを用いた量子ドットにより高効率の LED [7] や太陽電池 [8, 9] の開発が達成されている。また、量子ドットは将来的な応用として量子コンピュータを固体デバイスとして実現する際に必要となるメモリとして扱えると期待されている。このように、金属や半導体のクラスタは材料科学の分野において重要な研究テーマの一つである。

一方で、クラスタをイオン化して得られるクラスタイオンビームは、従来の量子ビーム (電子ビーム, 陽子ビーム, 重イオンビーム) とは異なる様々な照射効果を持っており、科学・工学の両面から多くの研究が行われてきた。クラスタイオンビームの最たる特徴は物質に対する局所的エネルギー付与能力の高さであり、物質構造の改変や、高エネルギー密度状態を生成において優れている。近年では、クラスタイオン加速に特化し

た加速器が提案され、より大きなエネルギー付与能力を持つビームを生成するために巨大クラスター (≥ 1000 u) の高エネルギー加速 (≥ 1 MeV/u) に向けた取り組みが行われており、将来の重イオンビームの応用分野である材料改質や放射線育種、放射線医療、重イオンビーム駆動慣性核融合などをさらに高度化する革新的な技術につながると期待されている。

1.2 クラスターイオンと物質の相互作用

クラスターイオンビームと物質の相互作用の研究は、1974 年の W. Brandt らによる水素分子イオンの照射実験から始まった [10]。この実験では水素原子及び水素分子イオン (H^+ , H_2^+ , H_3^+) を炭素薄膜に照射し、透過したイオンのエネルギーを計測することでイオンが物質中を通過する際に失った運動エネルギー (エネルギー損失) を計測した。結果として、イオンの速度を統一しているにもかかわらず、一原子あたりのエネルギー損失が水素原子イオンに比べて水素分子イオンの方が大きくなることがわかった。このような二原子分子イオンの照射実験はこの後も盛んに行われて、2 次電子収量 [11] やコンボイ電子生成 [12, 13]、オージェ電子生成 [14] について調べられた。クラスターイオン照射が引き起こす単原子イオン照射とは異なる現象は総称してクラスター効果と呼ばれている。

1980 年以降では、より大きなクラスターにおいてクラスター効果が調査されるようになった。ガスクラスターを用いた巨大なクラスターイオンの低エネルギー (≤ 1 keV/u) 照射実験が京都大学の山田公らを中心に行われ、クラスターイオンビームの様々な応用が生まれた。ガスクラスターは分子結合や金属結合に比べると非常に弱い結合である分子間力 (ファンデルワールス力など) により凝集した気体原子または分子から形成されるクラスターである。十分に冷却された高圧のガスがノズルから真空中に吹き出すと断熱膨張によりさらに冷却され、液化温度以下になると原子/分子の凝集が生じる [15]。金属結合や共有結合のクラスターに比べると、ガスクラスターの生成は比較的容易であるため高強度のビームが形成できる。ガスクラスターではサイズ (構成原子数) が 100,000 以上のものが得られている。サイズの大きなガスクラスターイオンは原子に比べて非常に巨大であるため、物質との相互作用は巨視的な現象に近づく。例えば、標的表面におけるクレーターの形成は巨大クラスターイオン照射に特有な現象であり [16, 17]、隕石の衝突によるものと類似している。分子動力学 (MD) 計算では、単一のガスクラスターイオンの照射により、イオンが突入した箇所の表面温度が数万度近くにまで上昇することが示されている [18]。クラスターイオン照射の場合、単原子イオン照射ではスパッタリングが生じないほど低速 ($\sim$ eV/u) での照射でもスパッタリングが生じる。同じ加速エネルギーで照射した場合、単原子イオンに比べるとクラスターイオンでは大きなスパッタリング収量が得られる [19, 20]。粒子が低速であるため標的の内部に損傷を与えずに表面から多くの二次イオ

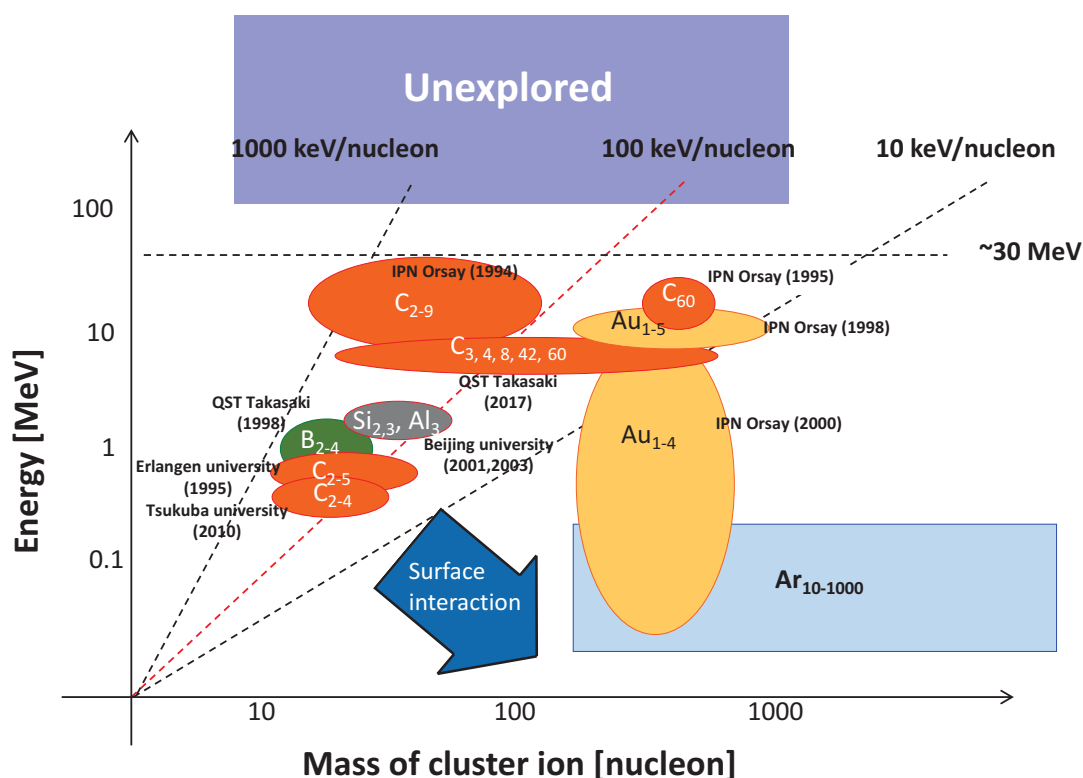


図 1.1: これまでに行われてきたクラスターイオンの照射実験.

ンを得られることから、非破壊の二次イオン分析 (SIMS) の優れた手段としてクラスターイオンビームは実用化されている。また、ガスクラスタービーム照射はマイクロメートルオーダーの固体表面の凹凸をスパッタリングにより平滑化する効果を持つことがわかり、非常に加工精度の高いエッチング技術として期待されている。

1990 年以降になるとより高いエネルギー領域 (≥ 10 keV/u) において二原子分子よりも大きなクラスターを用いた照射実験が行われるようになった。二原子分子よりも大きなサイズのクラスターイオンのエネルギー損失に関する実験を図 1.1 にまとめた。炭素クラスターのエネルギー損失は IPN Orsay[21, 22] 及び Erlangen 大学 [23], 筑波大学 [24] において計測された。クラスターイオンの原子一つあたりのエネルギー損失を単原子イオンと比較すると、IPN Orsay では有意な増加が見られ、イオンの速度が大きいほど増加の割合が大きくなった。Erlangen 大学ではわずかな増加、筑波大学ではわずかな減少がみられた。筑波大学と Erlangen 大学では同じエネルギー領域 (~ 50 keV/u) で照射しており、二つの結果は誤差の範囲で一致している。岡山大学の金子らは炭素クラスターのエネルギー損失について理論計算を行い [25], 比較的低速 (< 100 keV/u) ではエネルギー損失は単原子に比べて小さくなることを示し、筑波大学における実験結果を説明した。また、高速 (> 100 keV/u) になると単原子に比べてクラスターのエネルギー損失は大きくなり、IPN

Orsay の 200-300 keV/u における実験結果とよく一致することを示した。QST 高崎ではホウ素クラスター $B_n (n \leq 4)$ の照射実験が行われ、エネルギー損失のわずかな増加を確認した [26]。北京大学においてはシリコンクラスター Si_2 , Si_3 [27] 及びアルミニウムクラスター Al_3 [28] の照射実験が行われ、共にエネルギー損失の増加が報告された。QST 高崎と北京大学の実験では炭素薄膜の厚さを変えながらエネルギー損失を調べることで、エネルギー損失の増加が表面に近い領域 (≤ 20 nm) で起きていることが明らかにした。エネルギー損失以外にもイオンスパッタ収量の増加や物質改質においてもクラスター効果は観測されている。IPN Orsay における金クラスターイオンの照射実験においてはイオンスパッタ収量の増加が見られた [29]。高エネルギー加速されたクラスターにおいて最もサイズが大きいのはフラーレン (C_{60}) であり、IPN Orsay や QST 高崎において C_{60} イオン照射による物質の改質が調べられてきた。IPN Orsay ではフラーレンイオンにおけるイオントラックの観察が行われた [30]。イオントラックはイオンの通った軌跡が物質中に結晶構造の転移として残ったものであり、物質中での単位長さあたりのエネルギー損失が非常に大きな場合 ($S_e \geq 1$ keV/Å) に観察される現象である [31]。チタン標的内でのエネルギー損失 S_e が 4 keV/Å 程度となるようエネルギーを調整した鉛イオン (845 MeV) とフラーレンイオン (18 MeV) の照射が行われ、共にイオントラックの形成が観察された。イオントラックの太さは入射イオンのエネルギー損失の大きさによって決まることが知られているが、フラーレンイオンのイオントラックの太さは 20 nm と鉛イオンの 5 nm に対して 4 倍大きくなった。鉛イオンの照射により形成されるイオントラックの内部は六方格子中の結晶転移 (アモルファス化や局所的な結晶化) が生じたが、フラーレンイオン照射の場合、局所的でない結晶転移のネットワークの形成が観察された。QST 高崎では線量計測フィルムへの着色の度合いのクラスターサイズ依存性が調べられ、クラスターサイズが大きくなるにつれて単原子の場合よりも着色が薄くなることが示された [32]。着色はフィルム中の分子の重合化 (polymerization) により生じるが、クラスターイオン照射ではエネルギー付与が大きいため重合化が局所的に飽和してフィルム感度が低下したためと考えられている。このようにクラスターイオンの高エネルギー照射実験では物質への高密度のエネルギー付与が観測されている。

クラスターイオンのエネルギー損失に関する理論的な研究は W. Brandt [10] や G. Basbas [33], N.R. Arista [34] などによって行われた。クラスターイオンにおけるエネルギー損失の変化は複数の原子が隣接して物質中を飛行することに起因することから隣接効果と呼ばれている。一般に高速のイオンが物質に入射すると、イオンが持つ電子は即座に剥ぎ取られて、裸の原子核が物質中を飛行する。裸の原子核は主に物質中の電子や原子核との電氣的相互作用を通してエネルギーを失って減速し、この時、失ったエネルギーが物質中の電子や原子核に付与される。荷電粒子 (電子, イオン) の物質との電氣的相互作用は (1) 物質中の原子核との衝突, (2) 電子との衝突, (3) 原子核や電子が作る電場中での制動放射 (電磁波の発生) に分類される。制動放射は荷電粒子に加速度が生じた時に発生するが、質量

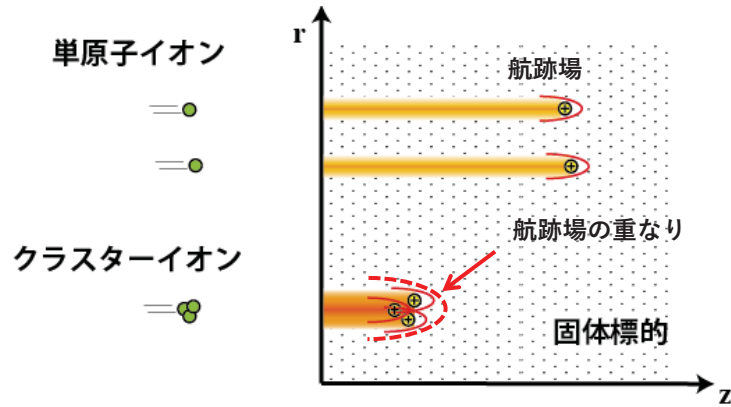


図 1.2: 単原子イオンとクラスターイオンの物質との相互作用.

の大きなイオンの場合は生じる加速度が小さく，無視することができる．原子核との相互作用は入射イオンとの弾性散乱であり，この過程によるエネルギー損失は物質の核的阻止能 S_n により決まる．電子との衝突によるエネルギー損失は物質の電子的阻止能 S_e で決まり，弾性散乱のみではなく，原子に束縛された電子の励起やはじき出し（電離）といった非弾性散乱により生じる．イオンが高速 ($\geq 100 \text{ keV/u}$) の場合，電子的阻止能は核的阻止能に比べて一桁以上大きくなるため，電子的阻止能が大きな役割を果たす．単原子イオンの場合，電子的阻止能 S_e は，ベーテブロッホの式で表される．

$$S_e = -\frac{dE}{dz} = \frac{2\pi e^4 Z'^2}{v^2 m} N Z \cdot \log \left(\frac{2mv^2}{I} \right). \quad (1.1)$$

ここで， e は素電荷であり， Z' ， v はそれぞれ入射イオンの核電荷と速度であり， NZ が物質中の電子密度（原子密度 $\times 1$ 原子あたりの電子数）である． I は平均励起エネルギーと呼ばれる．非弾性散乱における電子の励起・電離現象で失われるエネルギーは束縛された電子が励起される準位や，電離後の電子の運動エネルギーによって様々であり，それらの期待値が平均励起エネルギーである．電子的阻止能は入射イオンの核電荷 Z' 及び速度 v に強く依存している．クラスターイオンが固体標的に入射したとき，クラスターを構成する個々の原子間の相互作用がなければ個々の原子のエネルギー損失は同じ速度を持つ単原子イオンを入射したときと同様になるはずである．実際の実験では，高速領域 ($\geq 100 \text{ keV/u}$) においてエネルギー損失の増加が観測されている．阻止能が増加するのは，図 1.2 のように複数の原子が局所的かつ同時に物質に入射するために，それぞれの入射原子核が物質中を飛行する際に電子集団中に引き起こす航跡場が重なり合い，電子励起や電離が生じやすくなるためである．このようにクラスターイオンのエネルギー損失は複数の原子が同時に関与する励起現象であり，クラスターを構成する原子数が大きくなると理論的に予測することが非常に難しい．十分にクラスターイオンの速度が大きい場合には，エネルギー損失

の増加に関して以下のような簡単な考察が可能である．入射イオンによって生じる物質中のプラズモンの応答速度はプラズマ周波数 ω_p により制限される．プラズマ周波数は電子密度 n_e により

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (1.2)$$

となる． e は素電荷， ϵ は真空の誘電率である．電子の有効質量 m^* は物質中において外場(電場、磁場)に対する電子応答が真空中と異なるのを電子質量への補正で表したものである．クラスターが入射した直後，クラスターを構成する原子は隣接して飛行しており，それらの原子の集団の大きさ l は元のクラスターサイズ程度(~ 1 nm)である．イオンの速度 v が電子の応答速度よりも十分に大きい時($l/v \gg 1/\omega_p$)，プラズモンは個々のイオンを区別することができないため、重なり合った航跡場は一つのイオンが入射することで形成されるものと近くなり，電子的阻止能も単一原子によるものと近くなる[35]．常温の金属では電子密度は $n_e \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$ であるため入射イオンの運動エネルギーが $E \gg 1 \text{ MeV/u}$ の時にこのような条件が満たされる．構成原子の核電荷が Z' でクラスターサイズ n のクラスターイオンは核電荷が nZ' の単一の原子核のように物質中の電子と相互作用すると，式1.1より電子的阻止能は，入射イオンの核電荷の2乗に比例するため，クラスターイオンに対する阻止能はサイズに対して n^2 の依存性となる．一原子あたりのエネルギー損失はサイズ n で割ることで，単原子に比べて n 倍大きくなるとわかる．このようにサイズの大きなクラスターイオンの高エネルギー加速($\gg 1 \text{ MeV/u}$)を行うことで単原子では達成できないほど大きなエネルギー付与能力が得られると期待できる．

現在，鉛などの単原子の重イオンが持つ高いエネルギー付与能力の応用として新材料開発や放射線育種など行われており，高速のクラスターイオンビームがもつ超高密度のエネルギー付与能力はそれらの分野において革新的な技術になると考えられる．新材料開発としてはポリマーフィルムの改良やイオントラック形成などが盛んに行われている．ポリマーフィルムにおいては伝導性の付与[36]や光学特性の変調[37]，ナノフィルターの生成に成功している．イオントラックは高速の重イオンビームの照射によって生成された局所非平衡状態の領域が急冷され，アモルファス化などの変質が定着することにより形成される．金属ナノ粒子が埋め込まれたガラス基板への重イオンビーム照射においては，重複したイオントラックにより金属ナノ粒子の形状を引き延ばし偏向特性の改質に成功している[38]．イオントラックの形成には照射イオンの電子的阻止能の大きな役割を果たしていることが分かっており[31]，クラスターイオンの照射により，イオントラックの形成が困難とされている金などの機能性材料において局所相転移を引き起こすことが目指されている．放射線育種の分野においては，生体細胞へのクラスターイオンビーム照射が引き起こすであろう高エネルギーの2次電子放出，多量のOHラジカルの発生，さらには衝撃波のような巨視的な現象による広域のDNA切断が特有の新規形質を生むと期待されている．重イオン慣性核融合(HIF)では，標的への照射直前に行われるビームバンチの圧縮に

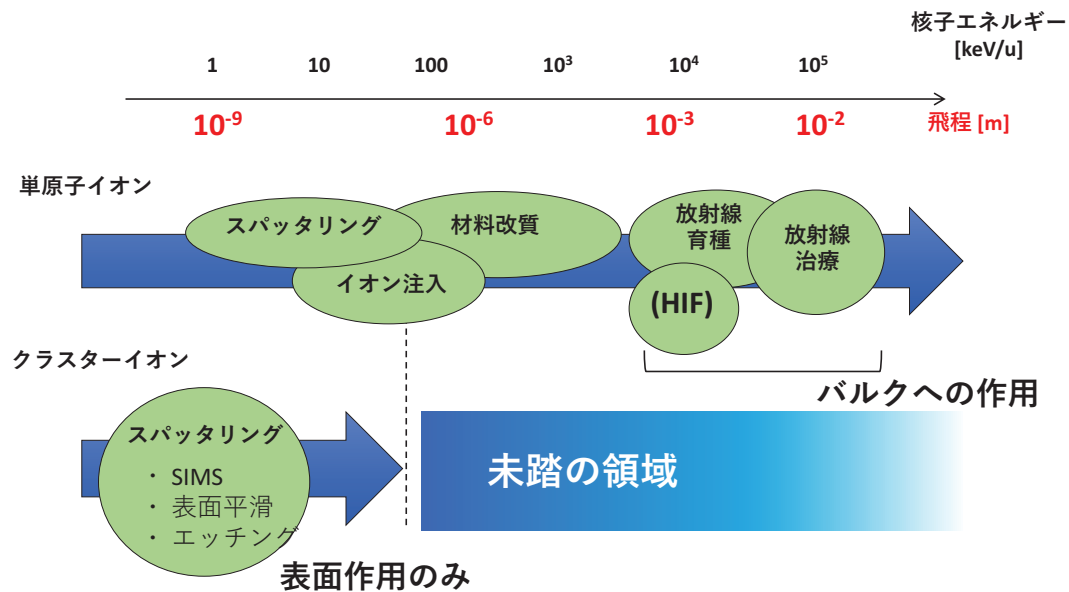


図 1.3: 重イオンビームの応用例とイオンの侵入深さ，イオンエネルギーの関係．

より生じる大きな空間電荷効果がビームバンチの圧縮を妨げることが問題となっているが[39]，質量電荷比の大きなクラスターイオンを用いれば，ビームのトータルエネルギーを落とさずにビームの電流値を抑えることができるため空間電荷効果を低減できると期待されている．また，エネルギー付与能力が高く，サイズや構成粒子によって阻止能が可変であるクラスターイオンビームを用いることで照射標的の設計に自由度が生まれると考えられる．

これらの応用では図 1.3 に示すように照射対象 (標的) のサイズによりイオンの飛程に対する要求が決まり，飛程によってイオンの入射速度 (核子当たりのエネルギー) の条件が決まるため，クラスターイオンをいかに高エネルギーに加速できるかが応用の幅を広げるためにも重要である．クラスターイオンの加速が静電加速器のみで行なわれている現状において，加速エネルギーの最大値は静電加速器のターミナル電圧 (< 20 MeV) により制限されているため，フラーレンなどの巨大なクラスターイオンは 50 keV/u 程度にとどまっている．これまで行われてきた実験において巨大クラスターイオンと物質の相互作用領域は深さ 1 μ m 程度と非常に浅かった．クラスターイオンビーム応用のフロンティアを開拓するためにはより高エネルギー (≥ 1 MeV/u) のクラスターイオンビーム生成が必要である．

1.3 クラスターイオン加速

クラスターイオンの加速は長年、静電加速器により行われてきた。静電加速器ではイオンの加速のために高電圧を維持する必要がある、絶縁破壊限界による加速電圧の制限が存在する。二原子クラスターイオンの加速では、イオン源を高電圧ターミナルの上に設置するシングルエンド型の静電加速器が用いられており、1 MV 程度が限界であった。より大きなサイズのクラスターイオンの加速においては、より加速電圧が高いタンデム加速器が用いられるようになった。タンデム加速器では、入射イオンとして負イオンが用いられ、接地された負イオン源から加速器中央の高電圧ターミナルへ向けて負イオンの加速を行い、ターミナル内のストリッパガスとの荷電交換反応で負イオンを正イオンに置換したのちに出射側でもう一度加速を行う。現状、クラスター加速に用いられた最も高い加速電圧は IPN Orsay のタンデム加速器における 14 MV である。IPN-Orsay のタンデム加速器では最大で 40 MeV の C_{60}^{3+} の加速・照射実験が行われた [40]。タンデム加速器では C_{60} 負イオンの生成にセシウムスパッタイオン源が用いられてきたがスパッタリング過程において C_{60} 分子の破碎が生じやすく、 C_{60} 負イオンの生成効率はかなり低かった。また、荷電交換反応におけるビーム損失も非常に大きく、QST 高崎で行われたフラーレン負イオンの加速実験では入射ビームの電流値に対して、タンデム加速器を通した出射ビームの電流値は 1000 分の 1 程度であった。

クラスターイオンをより高速に加速するためには必然的にサイクロトロンやシンクロトロンといった円形加速器を用いる必要がある。既存の円形加速器では、クラスターイオンのような質量電荷比 (A/Q) の極めて大きい粒子を加速することは不可能であった。その理由は以下の通りである。シンクロトロンなどの共振器中に励起した高周波を加速媒体とする加速器では、イオンのエネルギーが上がるにつれてイオンが加速器を周回する時間が変化するため、加速のタイミングを合わせるためには高周波の周波数を変化させなければならない。高周波のバンド幅はせいぜい一桁程度であるため単原子イオンに比べて速度が遅く周回周波数がずっと小さいクラスターイオンの加速に適用することは不可能である。また、サイズの大きなクラスターは単原子に比べて非常に重いため、周回型の加速器では偏向磁石が強力である必要がある。特にサイクロトロンでは加速に伴って軌道半径が大きくなるため ($\geq 2\text{ m}$)、すべての軌道を覆う巨大な偏向磁石が必要となり、建設のコストが莫大になってしまうため現実的ではなかった。

質量電荷比の幅に関する問題は 2000 年に KEK の高山健らによって提案された誘導加速シンクロトロンによって克服された [42]。通常のシンクロトロンでは、共振器中への加速電圧の励起は高周波で行われるため、周波数のバンド幅による制限が生じていた。誘導加速シンクロトロンで用いられる誘導加速セルでは数 kV の誘導加速電圧のパルスを任意のタイミングで発生することが可能であり、イオンの質量電荷比を大きく変えても加速電圧の発生タイミングを変えることで十分に対応することが可能である。誘導加速シンクロ

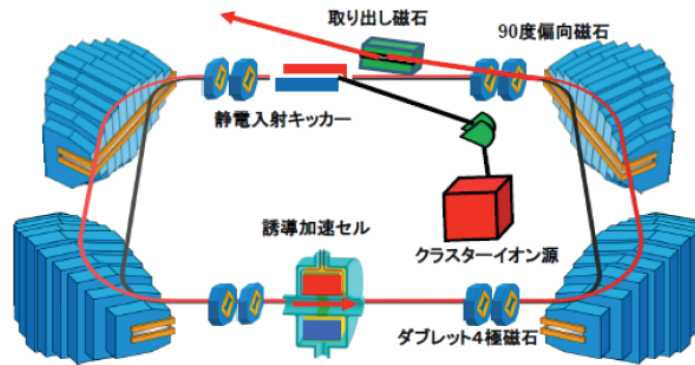


図 1.4: 誘導加速マイクロトロン [41].

トロンの加速は陽子 [43] や質量電荷比 $m/q = 2 - 8$ の重イオン [44, 45] に対して実証された. さらにあらゆるイオン種の加速 (任意の質量電荷比を持つイオンの加速) が可能な誘導加速シンクロトロンの設計が行われ [46, 47], 2015 年には巨大なクラスターイオンの高エネルギー加速に特化した誘導加速マイクロトロン (図 1.4) が提案された [41]. マイクロトロン方式では 4 つの固定磁場の偏向電磁石が用いられており, 2 つの固定軌道部と 2 つの遷移軌道部が存在している. 固定軌道部に誘導加速セルや収束レンズ, インジェクターキッカー, バンチモニターなどが設置されている. シンクロトロン方式では大きな軌道半径が必要で設備が巨大になる上に高コストのインジェクター (リニアックなど) の導入が必要であったが, マイクロトロン方式では必要がなく高エネルギー加速器としては比較的コンパクト ($\sim 20\text{m}$) な設計が可能であるため建設予算を大きく抑えられる. シンクロトロンにおいてインジェクターが必要であるのは, イオン源から出たクラスターイオンは質量が大きいため非常に低速であり (せいぜい 100 keV/u), 低速のイオンが直接シンクロトロンに導入された場合, イオン速度が急激に大きくなるため偏向磁石の磁場強度も急激に変える必要があり, 超伝導磁石では磁場変動の速さが間に合わないためである. また, 低磁場では残留磁場により軌道が乱されてしまうという問題もあった. マイクロトロン方式では変動磁場の代わりに, 固定磁場を導入することでこの問題を解決している. 現在, 誘導加速マイクロトロンの軌道安定性に関する概念設計が行われており, 巨大クラスターイオン ($\geq 1000\text{ u}$) の高エネルギー加速 ($\geq 1\text{ MeV/u}$) の実現可能 (低コスト) な手段になると期待されている.

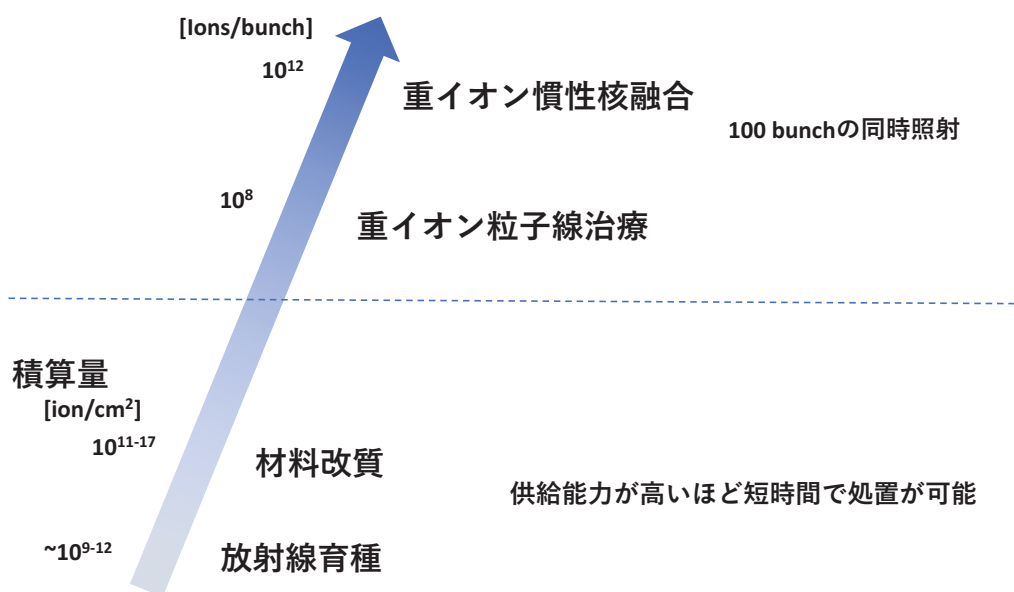


図 1.5: 重イオンビーム応用に必要となるイオン供給能力.

1.4 クラスタイオン源

巨大クラスタイオンの高エネルギー加速を達成するためには、クラスタイオン加速に適した高エネルギー加速器の実現のみではなく十分なイオン供給能力を持つクラスタイオン源が必要となる。図 1.5 に重イオンビーム応用を実行するのに必要となるイオンビーム供給能力を示した。重イオンビーム慣性核融合や放射線治療では強力なイオンビーム源が必要となる。重イオン慣性核融合ではターゲットを爆縮するために MJ レベルのエネルギーを 10 ns の短時間で供給する必要がある (~ 100 TW)。現在、誘導加速マイクロトロンをブースターとし、多数のビームバンチを同時に加速可能なシンクロトロンを用いることで 100 GeV まで加速した 100 個のクラスタイオンビームバンチを同時照射する方式が考案されている [48]。この方式では一つのビームバンチあたり 10^{12} 個のイオンが供給されている必要がある。放射線治療では長時間の治療は患者に大きなストレスを与えるため 1 分程度の治療時間となることが求められる。 10^{11} 個程度のイオン照射が必要となるため、10 Hz で運用すると仮定すれば一つのバンチあたり 10^8 個のイオンが含まなければならない。一方、材料改質や放射線育種ではイオンビーム照射の効果は照射の積算量によっており、材料改質では 10^{11-17} ion/cm²、放射線育種では 10^{9-12} 程度のイオン照射が用いられている。例えば、QST 高崎では μ A 程度のイオンビーム電流値で実施されている。イオン源の供給能力に関しては高ければ高いほど、大きな面積を短時間で処置することが可能である。

誘導加速マイクロトロンへ多価のクラスタイオンを供給するための装置構成の例を

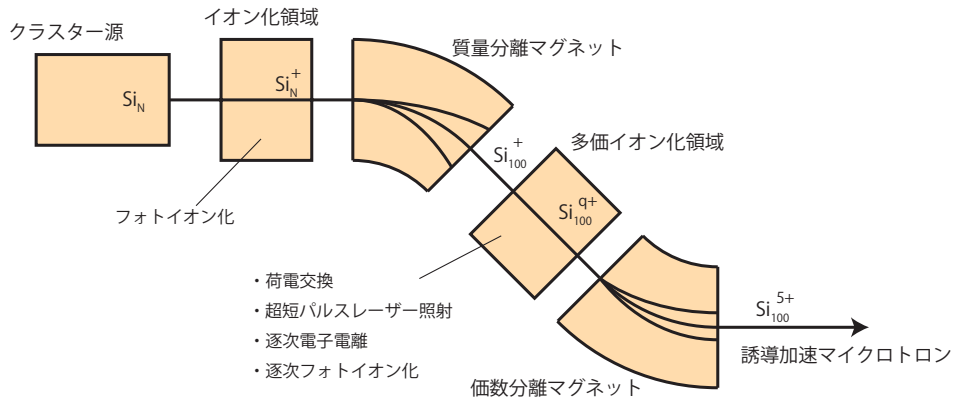


図 1.6: 想定されるクラスター源の構成.

図 1.6 に示す．ここではシリコンクラスター (Si_{100}^{5+}) の供給を例として使っている．クラスター源においてクラスター生成を行い，ビームとして取り出す．イオン化領域により一価の正イオンを生成し，質量分離マグネットにより特定サイズのクラスターを分離する．多価イオン化領域においてクラスターイオンをさらに高次に電離し，価数分離マグネットにより特定サイズ，特定価数のクラスターイオンを分離したのちに誘導加速マイクロトロンに供給される．クラスターのイオン化の手法としては，フォトンエネルギーを適切に選べば高いイオン化効率を得られるフォトイオン化を想定している．一方，クラスターなどの分子を多価イオン化する手法については過去の報告は非常に限られており，フラーレンに関するものでフルストリップ Xe イオン照射による荷電交換 [49] や超短パルスレーザー [50] によるもののみである．クラスターをできるだけ壊さないで高次にイオン化することを考えると，各価数のクラスターイオンに対して高いイオン化効率を持つ電子エネルギーやフォトンエネルギーを選択しながら，逐次的に価数を上げていく必要があるかもしれない．

誘導加速マイクロトロンへのイオン供給のためのクラスターイオン源への要求としては，(1) 多価イオン生成が可能であること，(2) サイズの制御性があること，(3) 大きなピークフラックスを持つことも挙げられる．(1) の多価イオン生成については，許容キャパシタンスの小さな周回加速器におけるビーム損失を小さくするために必要となる．イオン源から引き出されたクラスターイオンビームは質量電荷比が大きいほど低速であり，エミッタンスが大きくなる．加速器の許容キャパシタンスよりもクラスターイオンビームのエミッタンスが大きいと，ビーム損失が生じるので，質量電荷比の小さな多価イオンを用いることでビーム損失を小さくできる．また，加速効率がよくなるため得られる加速エネルギーの上限も向上する．しかし，多価のクラスターイオンは自身の電荷による大きなクーロン斥力が発生するため不安定であり解離によって安定化する以下のような反応を起こ

しやすい.

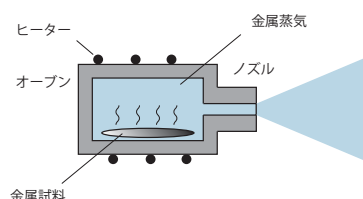
$$A_n^{k+} \rightarrow A_{n-1}^{(k-1)+} + A^+ \quad (1.3)$$

多価イオンが安定に存在可能な条件はクラスターイオンの結合エネルギーがチャージアップによるポテンシャルエネルギーの増加よりも大きくなっていることである. 生成が容易で大電流を得る手法が確立している水素結合クラスター ($(\text{H}_2\text{O})_n$ など) やガス (ファンデルワールス) クラスターは結合エネルギーが小さいため, 2 価イオンの生成は困難であり周回加速器へのイオン供給には向かない. したがって, 生成は困難であるが結合エネルギーが高い, 半導体 (共有結合) クラスターや金属クラスターのイオン源が必要となる.

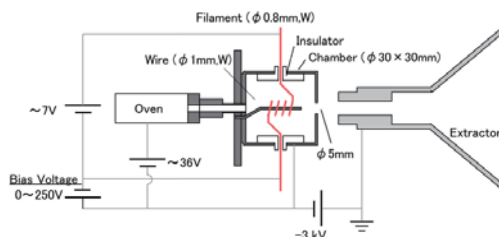
(2) のサイズの制御性については, クラスターイオン照射効果のサイズ依存性を系統的に調べるために必要であり, 質量数が数 1000 u 以下の様々なサイズのクラスターイオンにおいて十分な電流量を供給が可能なクラスターイオン源が求められる. (3) の大きなピークフラックスは, 誘導加速マイクロトロンのような周回加速器特有の要請である. 周回加速器では, 加速されるビームのバンチ長さには限界 (加速されている最中にビームバンチが加速器の周長の半分以上の占めることはできない) があり, 誘導加速マイクロトロンでは最大で $10 \mu\text{s}$ となっている. イオン源から供給されるビームのバンチ長は $10 \mu\text{s}$ 以上であるため, ビームの一部が切り出されて加速される. 静電加速器の場合は, イオン供給能力は平均のイオン電流値によるため定常イオンビーム源の方が用いられてきた, 周回加速器では瞬間のフラックスを高める必要があるため, パルスイオン源においても定常イオンビーム源を超える供給能力が得られる可能性がある. 仮に, ピーク電流値が μA 程度のイオンビームを供給した場合では一つのバンチあたり 10^8 個程度のイオン数となる. つまり, 慣性核融合のためには 10 mA レベル, 重粒子線治療では $1 \mu\text{A}$ 程度のピーク電流値が必要となる.

図 1.7 に有力な金属および半導体クラスター源・クラスターイオン源を示した. また, それぞれのイオン源で得られるクラスターイオンビームの典型的なサイズ, イオン収量, パルス幅を表 1.1 にまとめた. 熱昇華型では, 低融点の金属 (アルカリ金属など) を 500 度以上に加熱することで昇華し, 生成された蒸気 (0.1 気圧のオーダー) をノズルから真空中に放出することで, 蒸気中に含まれているクラスターをビームとして取り出すことができる. この方式は金属クラスターの物性に関する分子線を用いた初期の研究において用いられていたが [51], 蒸気温度が高温であるため凝集反応によるクラスター生成・成長は生じず, サイズ 10 以下のクラスターのみしか生成できなかった. QST 高崎で行われたフラーレンの照射実験 [32] では, 金属の代わりフラーレン粉末の熱昇華を用いたフラーレン負イオン源 (図 1.7(a)') が用いられた. フラーレンは電子親和力が非常に大きいため電子付着が生じやすく, 熱電子中を通すことで負イオンのビームの生成が可能であった [52]. フラーレン C_{60} の単離に成功しているのは, フラーレンが対称性の高い籠構造のために他の炭素クラスターに比べて極めて安定であり, バッファガス中における黒鉛の放電によっ

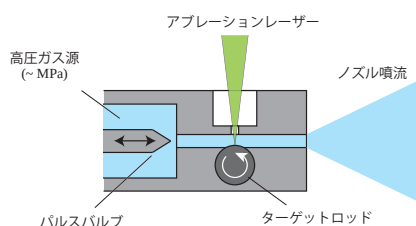
(a) 熱昇華型



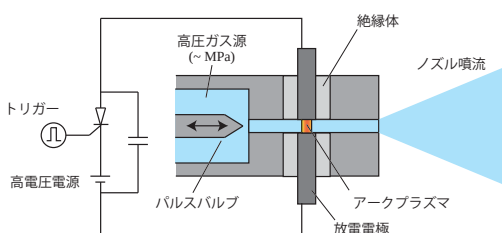
(a)' フラールン熱昇華型



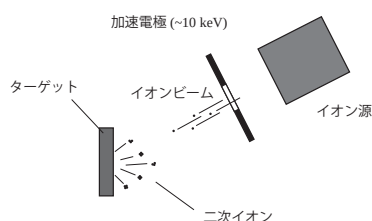
(b) レーザーアブレーション型



(c) パルス放電型



(d) イオンスパッタリング型



(d)' マグネトロンスパッタリング型

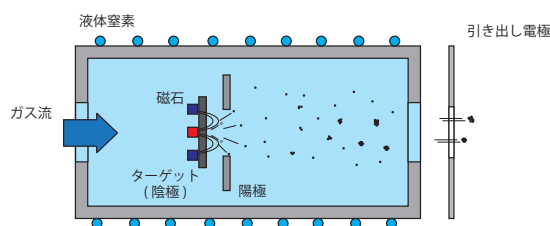


図 1.7: 代表的なクラスター源およびクラスターイオン源. (a) 熱昇華型, (a)'QST 高崎におけるフラールン照射実験に用いられた熱昇華型のフラールン負イオン源, (b) レーザー照射型 (スモーリー方式), (c) パルス放電型, (d) スパッタリング型, (d)' マグネトロンスパッタリング型.

て選択的に大量生成することが可能であるためである [53]. サイズが大きなクラスターイオンにおいてフラールン負イオンのみが高エネルギー加速が実現されているのは, このようなフラールン特有の性質 (高い電子親和力, 大量生成法の確立) があったためである. フラールンイオンは誘導加速マイクロトロンで加速するイオン種の候補の一つであり, 高電流化とパルス化の取り組みが行なわれている.

1981 年にレーザーアブレーション法と超音速ノズル法を組み合わせた手法 (図 1.7(b)) により, サイズ 10 を超える金属クラスターの凝集が達成された [54]. 本論文では R.E. Smalley らによって開発されたことからスモーリークラスター源と呼ぶことにする. このクラスター源では, レーザーアブレーションを用いて高密度の金属蒸気を生成して, 高圧力のバッファガスで金属蒸気の拡散を防ぎつつ冷却を行う. 金属蒸気の密度を保ったまま

表 1.1: クラスター及びクラスターイオン源の種類と周回加速器への適用能力.

	サイズ (N)	電流値	パルス幅
熱昇華型	≤ 10	≤ 1 fA	定常
熱昇華型 (フラーレン)	C_{60}, C_{70}	$\sim 0.1 - 1 \mu A$	定常
レーザー照射型 (スモーリー方式)	≤ 1000	-	10 - 数 $100 \mu s$
パルス放電型	$\leq$ 数 10	-	10 μs - 定常
イオンスパッタリング方式	$\lesssim 10$	< 10 nA	定常
マグネトロンスパッタ型	≤ 100	~ 1 nA	定常

冷却できるため、効率的に凝集反応を起こすことができる. さらにバッファガスの強い流れを用いて高密度を維持したまま金属蒸気を輸送することができ、超音速ノズルにより加速しながら真空中に放出することで指向性の高い短パルスで高フラックスのクラスタービームを生成することができる. クラスター源の中では最もサイズ選択制に優れており、サイズ 1000 程度のクラスターまで生成が報告されている.

超音速ノズル法を用いたパルス放電型のクラスター源も登場している (図 1.7(c)). この装置では、アーク放電により金属のアブレーションを行うため蒸気温度が非常に高く、凝集反応が起こりづらいためサイズ 10-20 程度のクラスターしか生成されないが [55], 黒鉛のアーク放電ではフラーレンを選択的に生成することができるため、フラーレンの大量生成法として利用されている [53].

スパッタリングによるクラスターイオン生成は、10 程度のクラスターまで生成することができるがそれ以上のサイズになると急速に収量が低下する [56]. タンデム加速器にクラスター負イオンを供給する目的でセシウムスパッタイオン源としてよく用いられている [23, 26]. 近年ではスパッタリング型を改良したマグネトロンスパッタリング型 (図 1.7(d)) が登場し、低温のバッファガスを導入することによりスパッタリングで放出された原子やイオンの凝集が行われサイズ 100 程度のクラスターイオンを生成されている [57]. 定常型のクラスターイオン源としてはサイズ選択制が高く、大きなサイズ ($N \sim 40$) においても比較的大きな電流値 (~ 0.1 nA) が達成されている [58].

熱昇華方式やレーザーアブレーション方式では生成されたクラスターに対して、電子やレーザーの照射によりイオン化を行う必要がある. 一方、放電方式やイオンスパッタリング方式ではクラスターイオンが直接得られるが多価イオンの生成のためにはクラスターイオンビームに対する電子やレーザー照射による多価イオン化過程が必要となる.

現状、クラスターサイズ $N = 1 - 100$ の幅広いにおいてサイズ選択制に優れたクラスターおよびクラスターイオン源は、レーザーアブレーション型およびマグネトロンスパッタ型方式のみである. 特にレーザーアブレーション型はクラスタービームのパルス供給性能および指向性のあるクラスタービームの生成に優れているため、誘導加速マイクロトロ

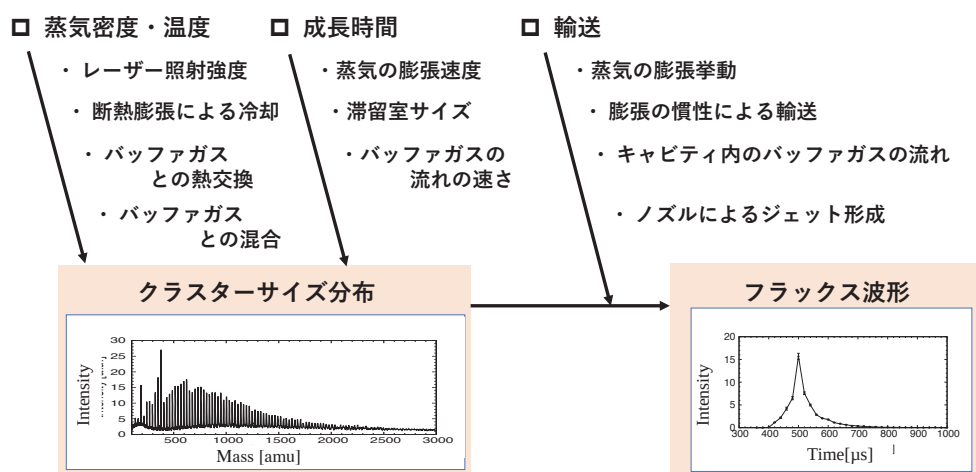


図 1.8: レーザーアブレーションクラスター源における動作パラメーターとクラスターサイズ分布及びフラックス波形の関係。

ンへのクラスターイオンビームの供給源として有望である。また、アブレーションの材料の導電性を問わないため、固体試料であればどのようなクラスターでも生成可能であるという利点もある。しかしながら、クラスター及びクラスターイオン自身の物性(分子構造[59, 60]やイオン化エネルギー[61], 磁性[62]など)や化学的な性質(反応性[63, 64, 65])に着目した研究が中心であり、イオンフラックスを大きくするための取り組みは十分に行われてこなかった。レーザーアブレーション型クラスター源の周回型加速器への適応可能性を明らかにするために、動作パラメータが生成クラスターのサイズ分布や収量及びクラスタービームのパルス特性へ及ぼす影響を調査して、どれだけ大きなピークフラックスが達成できるかを明らかにする必要がある。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、周回型加速器への金属および半導体クラスターイオン供給において求められる高フラックスのクラスター源を実現するために、クラスター生成・成長条件とサイズ分布の相関及びクラスター輸送条件とフラックス波形の相関を明らかにすることで、高フラックスへの指針を示すことである。

レーザーアブレーションクラスター源におけるクラスターサイズ分布やフラックス波形には図 1.8 に示すようなクラスター源の動作・現象が関与すると考えられる。そこで本研究ではこれらの動作パラメータ・現象を幅広く調べ、生成クラスターのサイズ分布および、フラックス波形にどのように影響を及ぼすかを調査した。レーザーアブレーション型クラスター源としては低いバッファガス圧力で動作する定常流型のものと高いバッファガ

ス圧力で動作するパルスガス型のものを製作した。生成したクラスターのサイズ分布およびフラックス波形を得るための計測装置として飛行時間質量分析装置 (TOFMS) を製作して用いている。TOFMS による計測によって様々な条件におけるクラスター源の性能 (クラスター収量, パルス幅) を評価することができた。バッファガス圧力が低く, TOFMS による計測が難しい場合には, 基板へのクラスター蒸着を行い, 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてクラスターの観察およびサイズ分布計測を行った。また, アブレーションレーザー強度や滞留室形状などのパラメータがクラスター生成条件や輸送過程に与える影響を明らかにするために粒子速度分布の計測を行った。クラスター生成過程に対するアブレーション蒸気の流体的な挙動の関与を調べるためにストリークカメラを用いてアブレーション蒸気からの発光を観察し, バッファガス圧力やレーザー照射強度, キャビティ形状がアブレーション蒸気の運動に与えた影響と生成クラスターの相関を調べた。これらの結果について議論して, 各動作パラメータが生成クラスターのサイズ分布および, フラックス波形にどのような現象を通じて影響を与えているかを明らかにして, 高フラックスのクラスター源を実現するための指針を示した。

1.6 本論文の構成

本論文「レーザーアブレーション型クラスタービーム源の高フラックス化に関する研究」は, 全6章から構成されており, 以下に各章における概要を簡単に説明する。

第1章「序論」では, 誘導加速マイクロトロン登場によりこれまで達成されることがなかった高エネルギークラスターイオンビームによる未踏領域の応用が可能になりつつある現状について述べた。そして, それらの応用を実現するためにはクラスターイオンの高フラックス供給が必要不可欠であることから, 本研究の目的となるレーザーアブレーション型クラスター源の高フラックス化が必要であることを示した。

第2章「実験原理」においては, クラスター核生成の原理やこれまでに報告されているレーザーアブレーションによるクラスター生成に関する知見について述べた。また, 本研究における計測手法において重要となるクラスターのイオン化に関する知見についてまとめ, クラスターの輸送を理解する上で必要となる超音速ノズルに関する圧縮性流体の理論について述べた。

第3章「実験方法」では, 製作したレーザーアブレーションクラスター源やクラスター分析手法 (飛行時間質量分析装置:TOFMS, 原子間力顕微鏡:AFM) およびその他の計測手法 (高速撮影, 粒子速度計測) について述べている。特に TOFMS や粒子速度計測装置に関しては厳密な計測を行うための装置設計・製作についても言及した。

本研究では用いるバッファガスが希薄 (≥ 1000 Pa) な時と, 高圧力 (≤ 0.1 MPa) の場合とでクラスター源の配置・動作が大きく異なる。そこで, それぞれの実験結果と考察を第

4 章と第 5 章に分けて議論した。

第 4 章「低圧バッファガスクラスター源」では、AFM による生成クラスターの観察と高速撮影によるレーザーアブレーション蒸気挙動の観察の結果を報告し、希薄なバッファガス中におけるレーザーアブレーションにおいてはアブレーション蒸気の圧縮性流体的な運動がクラスター生成に影響を及ぼしていることを示した。また、希薄なバッファガスにおいても長時間(ミリ秒オーダー)のクラスター成長時間によってサイズ 100 以上のクラスターを生成することができるが、高フラックス化の観点ではバッファガス圧力を高くする必要があることがわかった。

第 5 章「高圧バッファガスクラスター源」では、TOFMS によりビーム中のクラスターを分析することにより様々な動作パラメータ(レーザー強度、クラスター源形状、バッファガス圧力)におけるクラスター源の性能(クラスター収量、パルス動作特性)を評価した。アブレーションレーザーフルエンスの増加によってクラスター生成量を増やすには限界があることを示し、クラスター生成量のスケールアップのためには適切なレーザーフルエンスを保ちながらレーザー照射面積を大きくする必要があることがわかった。また、バッファガス圧力を高くすることでクラスター生成が促進されることを示したが、同時にチェンバー背圧も増加しクラスタービームの指向性を乱してしまうことがわかった。したがって、クラスタービームの高フラックス化のためにはチェンバーの排気系を強化して背圧の増加を抑える必要があるとわかった。粒子速度計測によりクラスターの輸送について調べ、クラスタービームのパルス特性がクラスター源の滞留室形状で決まっており、短パルス化するためには滞留室サイズを小さくする必要があることを明らかにした。また、クラスタービームの指向性はノズル形状によりコントロールできていることを示した。

第 6 章「結論」では、実験により得られた知見から本論文の結論をまとめ、高フラックス化への指針を示した。また、本研究で開発したレーザーアブレーションクラスター源の誘導加速マイクロトンへの適用可能性について言及した。

第2章 実験原理

2.1 クラスター核生成理論

一般的に物質には固体、液体、気体の3つの状態が存在しており、熱平衡状態では物質の温度、密度におうじていずれかの状態が達成される。クラスターの内部では固体、液体のように原子・分子が凝集した状態であるが、個々のクラスターは気相のように自由に運動している。ミクロには固体や液体のようであり、マクロには気体のようである中間的な状態であることがわかる。したがって、熱平衡状態においても安定に存在することはなく、物質の状態が気相と固体・液体の間で遷移する過渡的な状態においてのみクラスター生成し、存在することができる。図2.1にシリコンにおける状態図を示した。例えば、状態Aにあるシリコン蒸気が冷却されることによって液体に属する状態Cへ変化する場合、液体と気体状態の境界である点Bにおいて気体から液体へ完全に転移したのちに状態Cに到達する。しかし、シリコン蒸気が転移が生じるよりも早い時間スケールで急速な冷却が行われた場合、点Bにおける液体への転移を伴わず気体状態を保ったまま状態Cを達成することができる。このような状態は過飽和状態と呼ばれ、クラスター生成は過飽和状態にある蒸気(過飽和蒸気)が液相へ転移する際の過程で生じる。気相の一部が凝集したクラスターが生じ、それらのクラスターが周囲の気体原子・分子を取り込み巨大化し

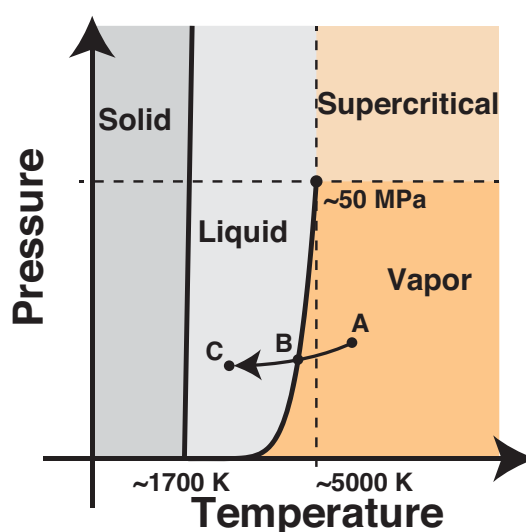


図 2.1: シリコンの状態図.

ていくことで最終的に全ての原子・分子が液相に属することになる。

過飽和蒸気中でクラスター生成を記述する理論としてクラスター核生成理論がある。核生成理論は過飽和蒸気中の液滴の生成・成長を記述する理論として 1900 年代の初頭に Becker[66] や Volmer[67], Zeldovich らによって構築された。それらの理論は巨視的サイズの液滴を扱うためのものであるがナノサイズのクラスターの生成・成長過程を理解するために多くの研究 [68, 69, 70] において適用されている。ここではクラスター核生成理論の最も簡単な場合である古典的核生成理論について簡単に説明する。古典的核生成理論の詳細は付録 A にまとめている。

古典的核生成理論ではクラスター (液滴) を気相の内部に生じた微小な液相とみなし、そこで生じるギフス自由エネルギーの変化 ΔG に基づいて議論が行われる。過飽和状態の蒸気圧力・温度を P , T とした時にそれぞれの相に属した粒子が持つギフス自由エネルギーとして気相, 液相の化学ポテンシャル $\mu^l(P, T)$, $\mu^v(P, T)$ が定義される。ある液滴を構成する原子数を n とすると, 液滴が生成されたことによるギフス自由エネルギーの変化 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = n(\mu^l - \mu^v) + \gamma_s A_s = -n\Delta\mu + \gamma_s A_s \quad (2.1)$$

となる。ここで γ_s は球状の液滴に生じる液滴の表面張力であり, A_s は液滴の表面積である。右辺第一項 ($-n\Delta\mu$) は n 個の原子が気相から液相へ移動したことによる系全体のエネルギーの減少を示す。右辺第二項 ($\gamma_s A_s$) は表面張力によるエネルギーの増加である。ここで, 飽和蒸気の圧力 P と温度 T における相境界の圧力 P_{sat} の比である過飽和度 ($S = P/P_{\text{sat}}$) を導入すると, $S \sim 1$ という仮定のもとで化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = k_B T \ln S \quad (2.2)$$

となる。一方, 液滴の表面積 A_s は球の体積と表面積の関係から $n^{2/3}$ に比例する。結果としてギフス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = -nk_B T \ln S + gn^{2/3} \quad (2.3)$$

となることがわかる (g は表面張力と原子の直径で決まる定数)。ギフス自由エネルギー G は物質の安定性を表す量であり, ギフス自由エネルギー G が小さいほど安定であり, 状態が変化する時には大きいほうから小さい方へ変化が生じる。図 2.2 はサイズに対するギフス自由エネルギーの変化量の関係を表しており, あるサイズ (臨界サイズとよぶ) において最大値を持っている。これは, 液滴サイズが小さい時には表面張力が大きいために自由エネルギーが大きくなりやすく, サイズが大きくなるにつれて液相に属する原子数が増えたことによる安定化が行われたことを意味する。今, 液滴の密度が小さく, 液滴同士の合体による液滴サイズの変化が生じないとすると, 液滴サイズの変化は液滴による気相の原子の捕獲と液滴からの原子の離脱により生じ, それぞれ, 液滴のサイズは一つずつ変化

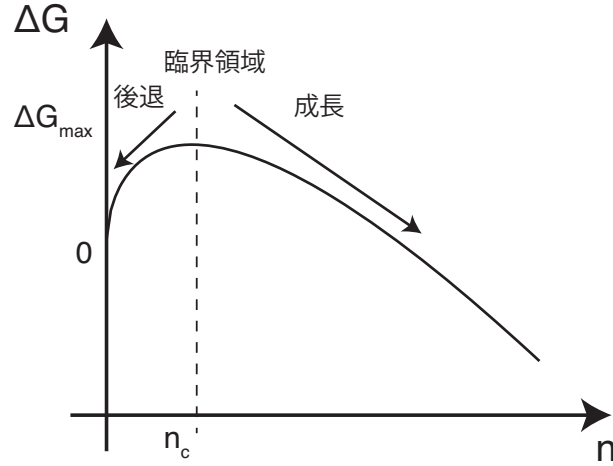


図 2.2: ギブス自由エネルギーの変化量 ΔG のサイズ依存性.

する過程となる. 図 2.2 の臨界サイズ n_c の右側 ($> n_c$) では液滴はサイズが大きくなるほど安定になるために成長反応が優勢である. 一方, 臨界サイズ n_c の左側では液滴が小さくなるほど安定となるため, 原子の離脱が優勢となる.

過飽和状態は気体から液体への遷移の過渡的状态であるため, 平衡に到達することはありえないが, 液滴の成長と縮小の過程が釣り合うような平衡が生じたとすれば各サイズの液滴はボルツマン分布 $\exp(-\Delta G(n)/k_B T)$ に比例したサイズ分布を持つはずであり, 次のような式で表される.

$$\rho_{\text{eq}}(n) = \rho_1 \exp(n \ln S - \beta g n^{2/3}) = \rho_1 S^n \exp(-\beta g n^{2/3}). \quad (2.4)$$

ただし $\beta = 1/k_B T$ である. この分布を図 2.3 に示した. サイズ分布は臨界サイズ n_c においてくびれを持っており, それよりも大きくなると存在比率が大きくなっていく. どこまでも大きな液滴が生じており, 物質の状態が液体に到達していることを意味している. 実際には, 過飽和状態が維持される時間は有限であり, 原子の供給源 (気相) は有限であるためこのような平衡分布が達成されることはない. しかしながら, 過飽和状態が達成されてからの液滴の生成・成長過程を理解するのに便利であり, 過飽和状態が達成されると小さな液滴から生成・成長が始まり, 徐々に大きくなりながらこの平衡分布に近づくように進展していく. 臨界サイズを超える液滴は周囲の原子を取り込み安定に成長していくため核と呼ばれる. このような核の生成は臨界サイズの液滴の量によって制限されており, 核の生成速度は次のように表すことができる.

$$J_0 = L f(n_c) \rho_{\text{eq}}(n_c) \quad \left(L = \sqrt{-\frac{1}{2\pi} \beta \Delta G^{(2)}(n_c)} \right) \quad (2.5)$$

ここで $f(n_c)$ は臨界サイズの液滴の表面に飛び込む原子のフラックスを表している. 古典的な核生成理論は液相と気相の間の原子の往来を仮定しており, ナノクラスターでは

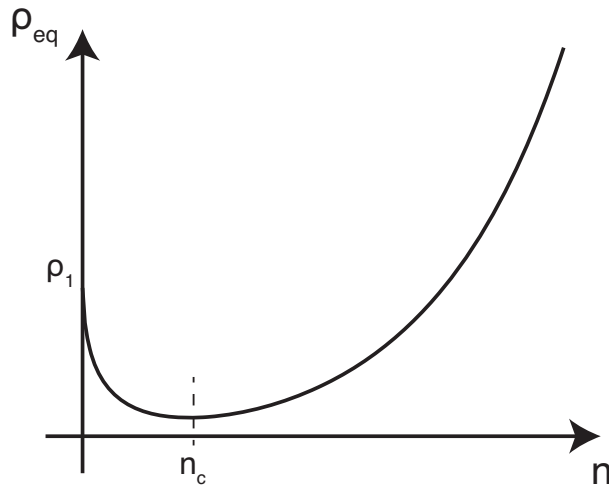


図 2.3: 仮想的な平衡状態におけるサイズ分布 $\rho_{eq}(n)$.

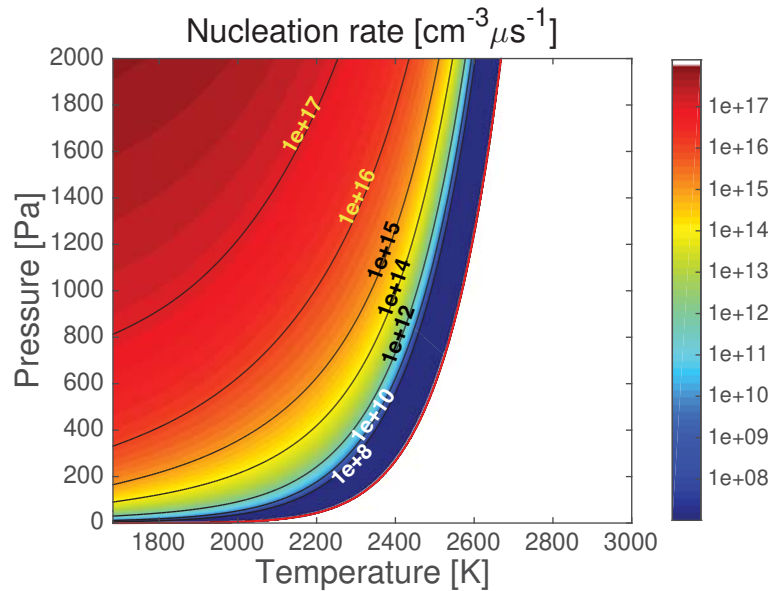


図 2.4: クラスタ核生成率 J_0 [$\text{cm}^{-3}\mu\text{s}^{-1}$] の相図上におけるカラーマップ.

分子構造や電子閉じ込めによる量子効果が大きく効いているためギフスエネルギーの見積もりは大きくことなるであろう. また, クラスタとシリコン原子が衝突した際に必ず結合が形成されると仮定して計算しており, 実際には衝突後の余剰のエネルギーを放出し安定化する必要があり確率によって結合が形成されるが, そのような仮定は取り入れられていない. しかし, 安定化の確率を無視した見積りであっても核生成率のオーダーレベルの変化を見るためには有用だと考えられる. 実際, 古典的な核生成理論をナノクラスタの生成過程に適用したシミュレーション [68, 69] では実験で観測されているサイズ分布をある程度説明できている.

古典的核生成理論にしたがってシリコン気相から液相への転移の際の臨界サイズおよ

表 2.1: 核生成率の計算に用いた液相シリコンの物性値.

融点, 沸点 T_m , T_v	1687, 3539 K
標準蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ - \Delta_{\text{fus}}H^\circ = 399750 \text{ J/mol}$
表面張力 $\sigma(T)$ [N/m] ^[71]	$0.7835 - 0.65 \times 10^{-3}(T - T_m)$ ($T < 1773 \text{ K}$) $-1.94789 \times 10^{-11}(T - 5108.13)^3 + 0.00238748$ $(1773 \text{ K} < T)$
密度 $\rho(T)$ [g/cm ³] ^[72]	$2.58 - 1.59(T - T_m) - 1.15(T - T_m)^2$

び核生成率 J_0 を計算する. 核生成率を計算するために用いた液相シリコンの物性値を表 2.1 にまとめる. 密度に関しては温度が ($1350 \text{ K} < T < 1850 \text{ K}$) の範囲で 2 次関数によってフィッティングされたものを用いている. また, 気液共存線は次の Clausius-Clapeyron の式を用いて計算している.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.6)$$

$$T_1 = 1700 \text{ K}, P_1 = 0.0699 \text{ Pa}, \Delta_{\text{vap}}H(T) = \text{const.}$$

Clausius-Clapeyron の式によって求めた気液共存線は P.D. Desai らの実験によって得られたものとよく一致する [73]. 図 2.4 は 1 cm^3 の体積中で $1 \mu\text{s}$ 当たりに生成される臨界サイズクラスターの粒子数を表している. 温度および圧力のファクター程度の変化に対して核生成率がオーダーレベルで急激に変化していることが分かる. このようにクラスター生成は圧力と温度に敏感に変化するため蒸気がどのような温度・密度履歴を経験したかが生成されるクラスターのサイズ分布や量に大きな影響を与えることが予想される. 古典的核生成理論の適応性を調べるために重要な指標となるのが臨界サイズ n_c であり, 適応可能かどうかは臨界サイズ n_c のクラスターが液滴として扱えるかどうかによる. シリコンクラスターに対して適応すると図 2.5 のようになる. 臨界サイズ n_c が十分に大きいのは ($N > 100$) 相境界付近に限られており, 核生成レートは $10^8 \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ 程度である. クラスター核生成率 J_0 が大きな領域において臨界サイズ n_c は非常に小さく, クラスター核生成理論の適用範囲外となっている. サイズ分布 $\rho(n)$ や核生成率 J_0 などの量をより正確に予測するためには, クラスターの分子構造や, 量子効果を取り入れた数値計算によってギブス自由エネルギーを計算する必要があるがそのような高度な取り組みは現状行われていない. しかし, オーダーレベルの見積りとしては計算した核生成率 J_0 や臨界サイズ n_c も参考になるであろう.

本研究ではアルミニウムターゲットも用いるのでアルミニウムの物性についても表 2.2 にまとめる.

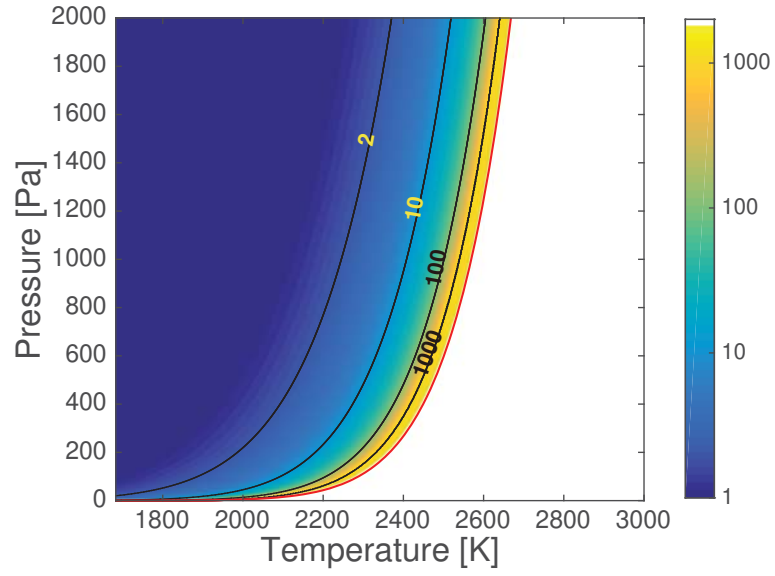


図 2.5: シリコンクラスターの臨界サイズ n_c の相図上におけるカラーマップ.

表 2.2: 液相アルミニウムの物性値.

融点, 沸点 T_m, T_v	933.5 K, 2793.15 K
標準蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$	293400 J/mol
表面張力 σ [N/m]	$0.883 - 0.185 \times 10^{-3}(T - 933.5)$ ($T \leq 1373$ K)
密度 ρ [g/cm ³]	2.376 (at 1246 K)

2.2 レーザーアブレーションによるクラスター生成の原理

レーザーアブレーションはルビーレーザーなどの高強度のパルスレーザーが登場した1960年代から光学素子の損傷などの現象によって知られていたが[74], 1970年代になるとレーザー加工などの応用が登場して盛んに研究されるようになった。クラスター生成においては1980年代に R.E. Smalley らにより開発された超音速ノズル技術と組み合わせたクラスター生成手法に用いられ, 様々な金属や半導体のクラスター生成に用いられた。このことがきっかけで, レーザーアブレーションは微粒子や薄膜生成などの材料開発における有力な手法となった。1990年代にはパルスレーザー蒸着 (PLD) において希薄なバッファガスを導入することでナノクラスターが生成・蒸着されることが発見されて, 特に半導体材料の開発を目的とした研究が多く行われた。このようにレーザーアブレーションは金属クラスター生成において最も優れた手法の一つである。レーザーアブレーションによるクラスター生成では多くの場合, バッファガスの導入が行われる。バッファガスの圧力は低圧 (~ 100 Pa) から高圧 ($\sim 10^6$ Pa) まで様々で, ガス圧力によりクラスター生成に関わる現象も異なってくると考えられる。ここでは, レーザーアブレーション蒸気中で生じるクラスター生成に強く影響を与える現象を説明し, これまでに行われている実験, 理論の研究を紹介する。

図 2.6 にバッファガス中におけるレーザーアブレーションで生成された金属蒸気の挙動を示した。(A) 蒸気生成, (B) 膨張過程, (C) 停滞 (stagnation), (D) 熱交換と表すことができる。各過程における金属蒸気の圧力・温度的な振る舞いについて説明する。

- A. 蒸気生成

パルスレーザーを金属表面に照射すると, 金属中の自由電子がレーザーの振動電場を感じて金属中で振動挙動をする。このときに電子の運動エネルギーが金属の結晶格子に緩和すると格子振動が励起され, 金属の温度が上昇する。レーザーの強度が 10^8 W/cm^2 程度になると金属表面の温度は融点および沸点を超えて, 金属は液化しさらには気化して金属蒸気が生成される。この過程はレーザーが, 照射されている短時間 (ナノ秒オーダー) で行われ, 生成された蒸気の膨張 (マイクロ秒オーダー) が

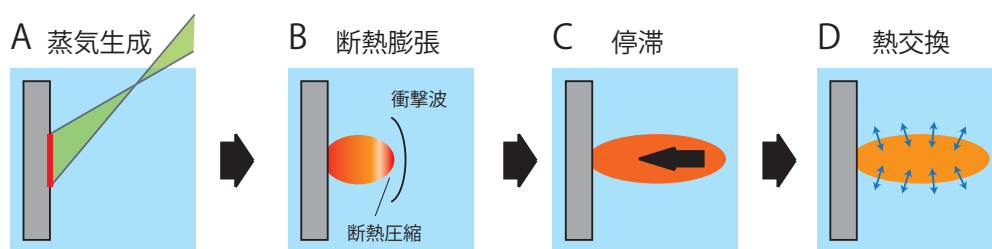


図 2.6: バッファガス中におけるレーザーアブレーションで生成された金属蒸気の挙動。

始まる前に蒸気生成が完了している．そのためレーザー照射直後には固体密度に近い高密度の金属蒸気が固体表面に生成されることになる．クラスター生成を行う場合，レーザー照射強度は $10^8 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ で行われるが，このような条件下で典型的な蒸気温度は $5000 \text{ K} \sim 10000 \text{ K}$ 程度であり，圧力は 10 MPa 程度となる．

- B. 膨張過程

生成された金属蒸気は高温・高密度であるため，バッファガスを押しつけて膨張を始める．この過程 B は，バッファガスとの熱交換よりも早い過程であるため断熱的な過程である．断熱膨張の間，蒸気の圧力の減少とともに断熱冷却によって温度の低下が生じる．断熱過程において蒸気 p と温度 T の関係は，

$$PT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const.} \quad (2.7)$$

であり，単原子理想気体では比熱比 γ は $5/3$ であるため $P \propto T^{5/2}$ である．この断熱冷却は蒸気の熱エネルギーが膨張による流体要素の加速によって並進エネルギーへ移行したために生じたとも考えてもよい（これは，ノズルからのジェットの冷却効果と同じ現象である）．この過程では，蒸気の前縁速度は超音速で進展するためバッファガス中に衝撃波を引き起こす．アブレーション蒸気の前縁部分にはバッファガスとの相互作用のために，断熱圧縮が生じて再び温度が上昇する．膨張によりアブレーション蒸気の圧力は低下していき，バッファガス圧力と同程度となるまで膨張は継続する．この時，アブレーション蒸気は膨張により慣性を持っているためアブレーション蒸気の圧力がバッファガスと釣り合った後もしばらく膨張が続く．

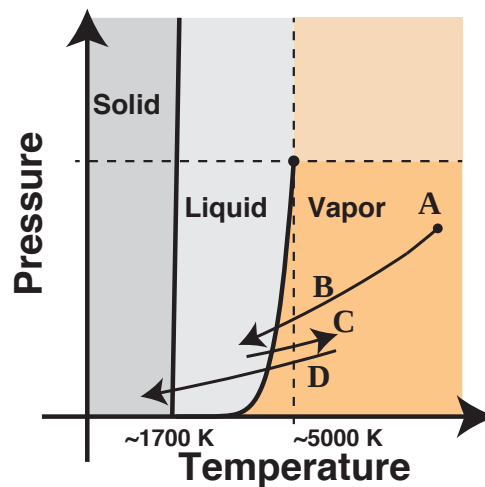


図 2.7: バッファガス中におけるアブレーション蒸気の圧力・温度の履歴 (P, T).

- C. 停滞 (stagnation)

そして、膨張が止まった後、アブレーション蒸気は過膨張しているためバッファガスに押し戻されて縮小する運動が生じる。蒸気の圧力がバッファガスの圧力と釣り合うまでしばらく蒸気フロントの振動現象が生じることが報告されている。この過程で、膨張中に生じた蒸気中の疎密は均されて、一様な状態 (停滞状態) が達成される。停滞状態に至る過程で蒸気の膨張が持っていた運動量は失われて、運動エネルギーは再び熱エネルギーに転化する。この過程も短時間であるため、バッファガスとの熱交換は無視することができ、断熱過程と考えられる。結果として断熱曲線に沿って蒸気温度の上昇が生じる。

- D. 熱交換

その後、金蒸気とバッファガスの間で熱交換が行われて、再び蒸気の冷却が始まる。熱交換は蒸気とバッファガスの接触部から始まり、蒸気全体が冷却される時間スケールは蒸気の密度、サイズに依存する。

以上をまとめると、圧力・温度の履歴は図 2.7 のような変化となる。前の節で述べたように金属蒸気中でクラスター生成が生じるためには蒸気が冷却もしくは圧縮により、気体状態から液体状態への境界を超えて過飽和状態が達成されていることが必要であることを確認した。バッファガス中のレーザーアブレーションで生成された金属蒸気ではそのような過程が二つ存在していることがわかる。一つ目はレーザーアブレーション直後の膨張過程であり、蒸気の冷却は膨張による断熱冷却によって行われる。もう一つは、アブレーション蒸気の膨張運動が終了したのちの、熱交換による冷却により生じる。前者は早い時刻に短時間の間にクラスターを生成し、後者は比較的遅い時刻に時間をかけてクラスター生成するので、それぞれ Rapid Process と Slow Process と呼ぶことにする。

Rapid Process によるクラスター生成の可能性は I.A. Movchan らによって報告された。0.1-1 Torr (13-130 Pa) の希薄なバッファガス (ヘリウム, アルゴン, 酸素) 中でシリコンのアブレーションを行い、アブレーション蒸気からの自発光を分光した。アブレーション直後に 300-400 nm の波長にかけてシリコンやバッファガスの発光とは異なる複数のバンドが見られ、これらのバンドは、同様の条件でアブレーションを行った際に基板に蒸着したナノクラスターからのフォトルミネッセンスと一致していた。バッファガス圧が低い上にアブレーション直後 (~ 100 ns) でもバンドが見られたため、W. Marine らはこれらのナノクラスターが断熱冷却によって生成されたと推測した [75]。矢部孝らは膨張過程による断熱冷却とクラスター核生成理論に基づくクラスター成長を取り入れた数値計算シミュレーションを行い、断熱冷却によりナノサイズのクラスターが生成されることを示した [68, 69]。一方で、完全な真空中におけるアブレーションで生成されるクラスターについて岡野、高柳らが調べており、アブレーション閾値付近のレーザーフルエンスにおいてはシリコンクラスターの凝結は起こらないことが明らかにした [76]。真空中で見られるシリコンクラスター

のサイズは 10 以下であり, これらのクラスターは凝集ではなく試料表面からの直接放出で生成されたと考えられている. 真空中のアブレーションによってクラスターの凝結が生じない理由としては蒸気の散逸が非常に早いことが考えられる. クラスターの凝結が生じるためには蒸気内部の粒子間で衝突が存在しなければならないが, 真空中では蒸気の膨張を妨げるバッファガスがないために蒸気は即座に散逸してしまい粒子間の衝突が生じなくなる (衝突限界). 膨張している蒸気中で衝突が存在しなくなるための条件は次の式で表される.

$$\lambda \nabla v > v. \quad (2.8)$$

速度 v の流体要素に対して距離 $v/\nabla v$ だけ離れた流体要素との相対速度の差は速度 v 程度となる. このとき二つの流体要素の間に粒子衝突は生じ得ない. したがって平均自由行程 λ が $v/\nabla v$ よりも大きくなったときに粒子の間での衝突は生じなくなる. 真空中ではアブレーション蒸気が過飽和するまで冷えるよりも早く, 式 2.8 の条件が達成されてクラスターの凝集が起こらないと考えられている. また, クラスター A_n と原子 A が結合した直後には生成された A_{n+1} には余剰の内部エネルギーが存在しており, 余剰エネルギーを取り去るプロセスがなければ,



のように解離反応との平衡過程となる. ここで記号 $*$ は余剰エネルギーを持った状態を表す. クラスターの成長 ($A_n + A \rightarrow A_{n+1}$) が生じるためには, 続けて第三体 B との衝突によりクラスター内部に残っている余剰エネルギーを取り除く必要がある. つまり,



のような過程が必要となる. クラスターは余剰エネルギーを持っており, 短時間のうちに他の分子と衝突することで安定化するが (つまり三体結合), 真空中のアブレーションでは三体衝突が生じるほど蒸気密度が高い時間は極めて短く, クラスターの凝集が生じなかったと考えられる. 希薄ガス中でのレーザーアブレーションによるクラスター生成において, バッファガスは結合したクラスターから余剰エネルギーを取り除く役割がある可能性がある.

Slow Process によるクラスター生成は多くの実験で示されている. D.B. Geohegan らは RS 法によって 10 Torr (~ 1300 Pa) のヘリウムバッファガス中においてレイリー散乱法 (RS 法) を用いてシリコンナノ粒子の検出を行った [77]. RS 法では蒸気に対して紫外領域のレーザーを照射し, 蒸気からの散乱光を撮影する. クラスターサイズが大きくなるほど散乱が生じやすく, ナノレベルのサイズに達したクラスターが存在すると強い散乱が生じるため撮影によって可視化することができる. レイリー散乱光が見え始めたのはアブレーションから 3 ms 後であった. 低圧バッファガス中におけるクラスター生成・成長の時間

表 2.3: バッファガス圧 10 Torr におけるクラスター生成の開始時刻 [79].

バッファガス	He	Ne	Ar	N ₂
開始時刻 [μ s]	250	400	420	1200

発展については九州大学の村本, 中田らによる研究 [78, 79, 80] により多くの重要な知見が得られている. これらの実験でも 1000 Pa 程度の低圧バッファ中でアブレーションを行い, レイリー散乱法 (RS 法) やレーザー誘起蛍光法 (LIF 法) などの光学的な手法によってクラスターの空間分布を可視化することで, バッファガスとの熱交換を行う過程で蒸気内部のどこでクラスター生成・成長が生じているかを明らかにした. RS 法によるナノクラスターの検出では, ナノサイズのクラスター生成が生じるためには 1 ms 程度の時間を要することを示した. また LIF 法では蒸気内部でのシリコン原子の蛍光の減少からシリコンクラスターの生成によるシリコン原子の枯渇が見られた. 再解離レーザー誘起蛍光法 (Red-LIF 法) は生成されたクラスターに対してレーザー照射を行い, クラスターを解離させることによって生じたシリコン原子を LIF 法によって観測する手法であり, 通常の LIF で確認できるシリコン原子分布と比較することで小さなサイズ (≤ 1 nm) のクラスターも観察できる. RS 法と LIF 法, Red-LIF 法のいずれの手法においても蒸気とバッファガスとの接触境界からクラスター生成が始まり徐々に蒸気全体にクラスター生成領域が広がることが確認された. また, Red-LIF 法によって明らかになったバッファガス種に対するクラスター生成の開始時刻 (蒸気が過飽和に達するのに必要とする時刻) を以下の表にまとめる. この結果から, 1000 Pa 程度の低圧力では蒸気の冷却に数 100 μ s の時間を要し, バッファガスとして用いる不活性ガスとしてはヘリウムが適していることが分かる. バッファガス種の冷却効果は原子間の衝突周波数に依存していると考えられる. 常温 (300 K), 1000 Pa のもとでヘリウムとアルゴンの衝突周波数を比較するとそれぞれ 6.3×10^7 Hz と 5.6×10^7 Hz である. ヘリウムの方が衝突周波数が高いのは原子質量が小さいため平均分子速度 $\bar{v}$ が速いためである. 原子温度によって決まるクラスター生成に対しては寄与は小さいかもしれないが, 電子温度の緩和に影響するラムザウアー効果の観点でもヘリウムガスの方が優れている. ヘリウムとネオン以外の希ガス原子にはラムザウアー効果と呼ばれる原子と電子との間の衝突断面積が特定のエネルギー (~ 1 eV) において極めて小さくなる現象が存在する [81]. アルゴンをバッファガスとして用いた場合には電子とアルゴン原子間の衝突断面積が減少するため, 電子が持つエネルギーが原子へ緩和するのにかかる時間が長くなる可能性がある. プラズマの冷却という観点でもラムザウアー効果が働きにくいヘリウムの方が優れていると思われる. また, 冷却の観点からではなく, バッファガスの噴流によるクラスタービームの指向付けの観点からもヘリウムの方が流速が速いため, クラスタービーム源においてはヘリウムを用いるのが一般的である.

高圧のバッファガス中 ($\geq 10^5$ Pa) におけるクラスター生成は, スモーリークラスター源

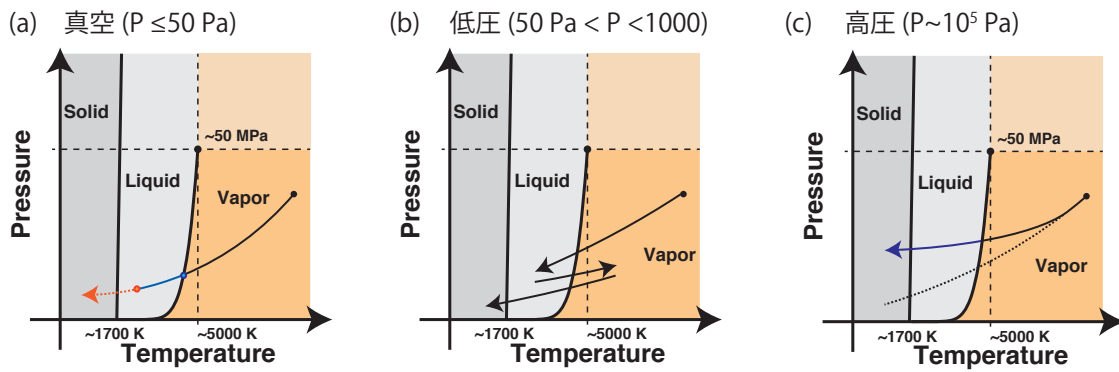


図 2.8: (a) 希薄バッファ中における圧力温度履歴, (b) 低圧バッファ中における圧力温度履歴, (c) 高圧バッファ中における圧力温度履歴.

として利用されている. バッファガス圧が高いため蒸気の膨張は小さく, 数 $100\mu\text{m}$ 程度である. アブレーション蒸気は強いバッファガスの流れにより輸送され, その間にバッファガスとの間で熱交換が行われる.

以上のように Rapid Process によるクラスター生成はアブレーション蒸気が十分に膨張する希薄～低圧バッファガス中 ($0\text{--}数\ 1000\text{ Pa}$) において生じうる現象である. 過飽和状態が達成されてから衝突限界までの間に十分な衝突が生じなければクラスター生成は生じない (図 2.8(a)). この過程におけるクラスター生成は実験的には I.A. Movtchan の分光によってしか確認することができていないので, 分光以外の方法でクラスター生成を確認し, さらに質量分布を調べるのが本研究において低圧で TOFMS 計測を行うモチベーションの一つである. 1000 Pa 程度の低圧力では, アブレーション蒸気の膨張が生じるが, 最終的にバッファガスが膨張をせき止めるため膨張の運動エネルギーが再び熱化するため蒸気温度は再び上昇する. その後, バッファガスとの熱交換により冷却されて, クラスター生成が起こる (図 2.8). 高圧バッファガス中 ($\geq 10^5\text{ Pa}$) では, 生成されたアブレーション蒸気の圧力 $\sim 10\text{ MPa}$) に対してバッファガス圧は小さくなく, アブレーション蒸気の膨張は小さい. したがって, 膨張による断熱冷却は働きづらく, Slow Process によるクラスター生成が優勢になり, 図 2.8(c) のように断熱過程から逸れた温度・密度履歴となると考えられる.

Rapid Process と Slow Process におけるクラスター生成・輸送に対してバッファガスの圧力が強く関与する.

Rapid Process では蒸気の膨張が冷却に寄与するためバッファガス圧が低いほど蒸気膨張がバッファガスによって減速されづらいため高い冷却効果が期待される. また, クラスター源としての利用を考えると希薄なバッファガスによるクラスターの輸送は期待できないため, 蒸気自身の膨張運動によりクラスターが輸送される必要がある. しかし, 再結合で生成された励起クラスターが安定化されるためにはバッファガス原子との衝突を介

して余剰エネルギーを放出する必要があるため、真空中ではクラスター生成は生じない。アブレーション蒸気の膨張を阻害しない程度に低圧であり、かつ、クラスターの安定化には十分な圧力のバッファガスを用いる必要がある。

一方、Slow Process ではバッファガスとの熱交換によってアブレーション蒸気の冷却が行われる。熱伝達の効率はバッファガス圧力に依存しないが、圧力が高いほど蒸気周辺に存在するバッファガスの体積比熱が大きくなるためアブレーション蒸気から熱が受け取ったときの温度上昇を抑えることができる。したがって、冷却の観点からはバッファガス圧力が高いほど冷却の効率は上がると考えられる。また、バッファガスはアブレーション蒸気の閉じ込めにも寄与しており、バッファガス圧力が高いほどアブレーション蒸気密度を高く維持したまま閉じ込めることができる。この二点から Slow Process におけるクラスター生成においてはバッファガス圧力が高いほど有利になる。クラスターの輸送に関して、バッファガスの流量が大きいほど輸送効率が高くなるためバッファガス圧力が高いほうがよい。

2.3 クラスターのイオン化

2.3.1 多価イオン化の限界

クラスターの多価イオン化の過程でクラスター内部の電荷の間に斥力が生じ、多価になるほどクラスターイオンは不安定になる。同じ価数であればクラスターのサイズが小さいほど斥力は大きくなり不安定になるため、安定に存在できるクラスターのサイズには最小値が存在する。多価イオン化した際のクラスターイオンの安定性はクラスターの電気的性質について考察することで見積もることが可能である。

クラスターイオンのイオン化エネルギー、電子親和力、静電エネルギーなどの電気的性質を予測する理論として球液的モデルが存在する。球液的モデルではクラスターイオンを帯電した完全な球体として扱い、イオン化エネルギーを球体から一つの電子を無限遠まで移動するために必要な仕事と考える。クラスターイオンを電荷 Ze を帯びている半径 R の球体と考える。球体内の電荷 Ze は球対称に分布しており、電場分布も球対称であると仮定すれば距離 r において電子が受けるクーロン力は

$$F(r) = -eE = -\frac{Ze^2}{r^2} \quad (2.11)$$

となる。したがって、球体表面から電子を無限遠まで移動させるために必要な仕事量は Ze^2/R である。それに加えて球体の表面から電子を引き出すための仕事 W が必要となるためイオン化エネルギー IE は

$$IE = W + \frac{Ze^2}{R} \quad (2.12)$$

と表されることになる。ここでクラスターイオンが十分に大きいならば電子を表面から引き出すために必要な仕事 W としてバルクの仕事関数 W_∞ を用いることができるだろう。電荷 Ze は球対称に分布すると仮定したが実際には電子の電荷のために非対称となる。この効果を電荷 Z に非対称因子 α を加えることによって補正する。クラスターイオンの半径 R はクラスターサイズ n とウィグナーサイズ半径 r_{WS} によって $R = n^{1/3}r_{WS}$ となる。ウィグナーサイズ半径はバルクにおける結晶構造において原子一つ当たりの空間の占有体積から計算されており、クラスターにおいては表面付近において結晶構造が歪み半径を大きくする。この効果を補正するために漏れ因子 δ を導入する。サイズ n 、価数 Z のクラスターイオンのイオン化エネルギーは次の式によって表される。

$$IE(Z, n) = W_\infty + (Z + \alpha) \frac{e^2}{(n^{1/3}r_{WS} + \delta)} \quad (2.13)$$

サイズ 24 以上のシリコンクラスターイオンにおいてこの式は実験とよく一致していることが分かっている [82]。サイズ 23 以下においてシリコンクラスターは楕円体状に変形しているため [83]、球液滴モデルからの乖離が生じたと考えられている。

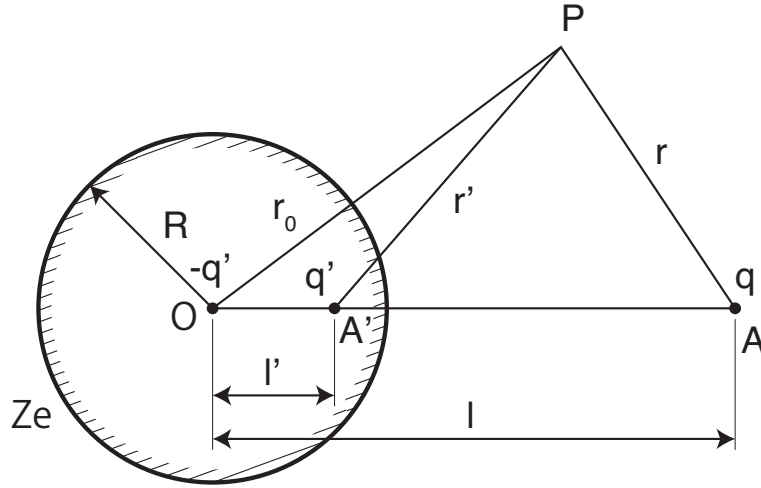


図 2.9: 導体球中の鏡像電荷.

次に, M.P.J. van Staveren らの方法 [84] によるクラスターイオンの静電エネルギー U の導出を説明する. 先ほどと同様にクラスターイオンを半径 R の球体とし, 球体は Ze の電荷を帯びているとする. ただし, クラスターイオンを導体として取り扱う.

図 2.9 のように導体球の中心を原点 O とし, 導体球中心から l の距離にある点 A に電荷 q を配置する. 電荷 q が存在しなければ電荷 Ze は導体球の表面に一様に分布するが, 電荷 q を設置すると導体球の表面を等電位となるように電荷分布に偏りが生じる. この効果は二つの鏡像電荷を設置することにより表現することができる. 一つは中心から $l' = R^2/l$ の位置に $q' = -Rq/l$ の電荷を設置し, この電荷が導体表面を等電位とする. 実際, 点 P に電荷 q と電荷 q' が誘起するポテンシャル $\phi(r_0, \theta)$ は

$$\begin{aligned}\phi(r_0, \theta) &= \frac{q}{r} - \frac{q'}{r'} \\ &= \frac{q}{(l^2 + r_0^2 - 2lr_0 \cos \theta)^{1/2}} - \frac{q}{(R^2 + \frac{r_0^2}{R^2}l^2 - 2lr_0 \cos \theta)^{1/2}}\end{aligned}\quad (2.14)$$

と表され, $r_0 = R$ のときに 0 となる. もう一つの電荷 $-q'$ を原点 O に設置することにより, 導体球全体の電荷は Ze に保たれ, 導体球表面は等電位となる. 結局 $q = -e$ を配置したときの静電エネルギーの変化 ΔU は

$$\begin{aligned}\Delta U &= -\frac{1}{2}qq' \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l-l'} \right) + \frac{Ze q}{l} \\ &= \frac{R^3 e^2}{2l^2(l^2 - R^2)} - \frac{Ze^2}{l}\end{aligned}\quad (2.15)$$

となる. $l = R + \delta$ ($\delta/R \ll 1$) とし δ/R の一次以上の項を無視すれば,

$$\Delta U = \frac{e^2}{4\delta} - \frac{5e^2}{8R} - \frac{Ze^2}{R}\quad (2.16)$$

と近似できる. ここで $R \rightarrow \infty$ (つまり系をバルクに近づける) とすれば, 初項のみが残る. このエネルギーはバルクから電子を取り出すために必要なエネルギーであり, 仕事関数 W_∞ そのものである. こうして得られた ΔU はイオン化エネルギーに他ならない. そして $\Delta U = U_Z - U_{Z+1}$ であることに気をつければ, 静電エネルギー U は

$$\begin{aligned} U_Z &= U_0 - \sum_{Z'=0}^{Z-1} (\Delta U) \\ &= U_0 - Z \left(W_\infty - \frac{5e^2}{8R} \right) + \frac{e^2}{2R} Z(Z-1) \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる. ただし, U_0 は中性の導体球の持つ静電エネルギーである. サイズ n によって表すためには式 2.13 における置き換えと同様に半径 R を $n^{1/3}r_{\text{WS}} + \delta$ と置き換えれば良い.

静電ポテンシャルはクラスターイオンの臨界サイズ n_c を考える上で重要である. 高次のクラスターイオン ($q > 2$) においてはナノメートルオーダーの局所領域に電荷が集中することになり, 非常に大きな静電エネルギーを持つことになる. 式 2.17 によって定まる静電エネルギーがクラスターイオンの結合エネルギーを上回ったときに大きな静電エネルギーを緩和するために次の式で表されるようなクラスターイオンの解離が生じる.

$$A_N^{Z+} \rightarrow A_{N-1}^{(Z-1)+} + A^+ \rightarrow A_{N-1}^{Z+} + A^+ + e^-. \quad (2.18)$$

静電エネルギーは R の減少, あるいは Z の増加に対して単調増加することがすぐにわかる. 電荷 Ze を一定に保ってクラスターイオンのサイズを小さくしていくとあるサイズで解離が生じる. 安定に存在可能な最小のサイズが臨界サイズ n_c である. 解離が起きる条件を定式化するためにある原子 A から成るサイズ N のクラスターイオン A_N^{Z+} が解離する式 2.18 とは別の過程を考えよう.

$$A_N^{Z+} \rightarrow A_{N-1}^{Z+} + A \rightarrow A_{N-1}^{Z+} + A^+ + e^-. \quad (2.19)$$

これら 2 つの過程で始状態と終状態が一致しているのでエネルギー変化は以下のように等しくなる必要がある.

$$B(N, Z) + I = B(N, Z)' + I(N-1, Z). \quad (2.20)$$

ただし, $B(N, Z)$ は A_{N-1}^{Z+} と A との間の結合エネルギーであり, $B'(N, Z)$ は $A_{N-1}^{(Z-1)+}$ と A^+ との間の結合エネルギーである. また, I は単原子のイオン化エネルギーであり, $I(N, Z)$ はサイズ N 価数 Z のイオンにおけるイオン化エネルギーである. ここで結合エネルギー $B(N, Z)$ は中性の A_N とほとんど変わらないので $B(N)$ と表すことにする. 大きな静電ポテンシャルを緩和するために生じる解離は式 2.18 の過程であり, 結合エネルギー $B'(N, Z)$ が正となるとときに生じる.

$$B'(N, Z) = B(N) + I - I(N-1, Z) \geq 0. \quad (2.21)$$

表 2.4: アルミニウム及びシリコンの物性値.

	atomic radius	bonding energy	ionization energy	work function	spill-out
	r_{ws} [Å]	B [ev/atom]	I [eV]	W_{∞} [eV]	δ [Å]
Al	1.58	1.93	5.984	4.17	0.5-0.6[85]
Si	1.69	4.63	8.151	4.85	2.78[86]

したがって、式 2.16 で表したイオン化エネルギー ΔU を $I(N, Z)$ として用いることにより最小安定サイズ n_m は

$$n_m = 1 + \left[\frac{(Z - \frac{5}{8}) e^2}{a(B(N) + I - W_{\infty})} - \frac{\delta}{a} \right]^{1/3} \quad (2.22)$$

と表される. a は単原子の半径であり、クラスターを原子が密に詰まった球体と仮定する導体球モデルでは、バルク結晶において一原子が占める体積から計算されるウィグナーサイツ半径 r_{ws} を用いるのがよい.

本実験ではアルミニウムクラスターとシリコンクラスターを生成している. これらのクラスターが原理的にどのくらい高い多価状態を達成できるかを大雑把に評価するために式 (2.22) を用いる. 最小安定サイズの計算に必要なアルミニウム及びシリコンの物性値を表 2.4 にまとめた. 原子半径はアルミニウムでは金属結合半径を用い、シリコンでは供給結合半径を用いている. 結合エネルギー $B(N)$ はクラスターサイズに大きく影響を受けないとしてバルクの物性値を用いる. 仕事関数 W_{∞} は電子が放出される結晶面に依存するため平均値を用いる. 表 2.5 は式 (2.22) から計算したアルミニウム及びシリコンクラスターの多価状態における最小安定サイズである. この計算ではアルミニウムクラスターとシリコンクラスターの漏れ因子 δ として、それぞれ、A. Goldberg[85] らと K.A. Jackson[86] らによる構造計算により導出された値を用いている. 式 (2.22) により見積もった臨界サイズに比べると実験により決定された最小安定サイズの方が小さく、多価イオン化に対して頑強であることがわかる. アルミニウムクラスターとシリコンクラスターで比較するとシリコンクラスターの方が多価イオン化への耐性が高くなっている. 本研究ではサイズ 200 以下のクラスターの生成量を調査しており、それらのクラスターはアルミニウムでは 4 価、シリコンでは 6 価程度までチャージアップすることができるポテンシャルを持っている. A. Brenac らは共有結合クラスターであるフラーレン C_{60} へのフルストリップのキセノンイオン Xe^{35+} の照射により荷電交換反応を介した C_{60}^{11+} の生成に成功している [49]. フラーレンが特別に高い荷電状態を達成することができるのは籠状構造のために分子径が大きくなり、クーロン斥力を緩和することができるためと考えられる. 多価イオン化への耐性は結合エネルギーが大きく、イオン化ポテンシャルと仕事関数の差が大きい物質の方が優れており、金属結合に比べると共有結合クラスターの方が有利であることがわかる. シリコンクラスターイオンの最小安定サイズに関しては C. Kasigkeit

表 2.5: 式 (2.22) より求めたアルミニウムおよびシリコンクラスターの多価状態における最小安定サイズ. 括弧内は C. Kasigkeit らによって実験的に定められたシリコンクラスター多価イオンの最小安定サイズ [82].

	$q = 2$	3	4	5	6	7
Al	11	58	177	398	753	1278
Si	4(< 6)	15(8)	43(25)	95(70)	178	300

等によって5価まで決定されており [82], 表 2.5 の括弧内に示した. 実験値よりも導体球モデルは最小クラスターサイズを大きく見積もっている. 見積もりにおいて用いた結合エネルギーはバルクの凝集エネルギーからの推定であるが, ナノサイズのクラスターでは分子構造が系全体の安定性に大きな影響を与えるため乖離が生じたと考えられる.

2.3.2 クラスターのイオン化エネルギー

本研究ではレーザー照射によりイオン化を行うため, イオン化効率に大きく影響するクラスターのイオン化エネルギーは重要なパラメーターである. シリコンクラスターおよびアルミニウムクラスターのイオン化エネルギーに関してこれまでに多くの実験が行われてきた. 報告されているシリコンクラスターとアルミニウムクラスターのイオン化エネルギーについてまとめる.

O. Kostko らによって紫外の単光子吸収によるサイズ 7 以下のシリコンクラスターの第一イオン化エネルギーの決定が行われた [87]. 表 2.6 にその結果をまとめる. また, D.J. Trevor らによって3種類の波長 (157 nm, 193 nm, 248 nm) のエキシマレーザーによるサイズ 100 以下のシリコンクラスターにおける第一イオン化エネルギーが調べられている [88]. 第一イオン化エネルギーは表のような範囲に収まることが分かっている. O. Kostko と D.J. trevor の結果は誤差を含めて一致していることが分かる.

アルミニウムクラスターのイオン化エネルギーは K.E. Schriver らが光電離分光によって取得している (図 2.10). アルミニウム原子のイオン化エネルギーがおおよそ 6 eV であるのに対してサイズ 13 まではイオン化エネルギーが上昇し, 6-6.6 eV となる. サイズが大きくなるにつれてイオン化エネルギーは下がっていき, サイズ 40 付近では 5 eV 程度となる. この傾向は古典的導体球モデルや数値計算の結果と良く一致している. 特定のサイズ (例えば $N = 14$) において, イオン化エネルギーの急落が見られており, クラスターの殻構造が原因となっている. クラスターの殻構造は, 原子が持つ電子数が閉殻時よりも一つ多くなるとき ($n_e = 3, 11, 19, \dots$) にイオン化エネルギーが急落するのと同様のように, クラスターが持つ価電子数が特定の個数となるとき ($n_e = 9, 21, 35, 41, 59, 69, \dots$), イオン化エネルギーが急落する現象である.

表 2.6: O. Kostko らによって定められたサイズ 7 以下のシリコンクラスターの第一イオン化エネルギー [87].

	Si	Si ₂	Si ₃	Si ₄	Si ₅	Si ₆	Si ₇
Ionization energy [eV]	8.13 ±0.05	7.92 ±0.05	8.12 ±0.05	8.2 ±0.1	7.96 ±0.07	7.8 ±0.1	7.8 ±0.1

表 2.7: D.J. Trevor らによって調べられたサイズ 100 以下のシリコンクラスターの第一イオン化エネルギー [88].

	Si _{2-7,10}	Si _{8,9,11-21}	Si ₂₂₋₁₀₀
Ionization energy [eV]	> 7.87	6.42 – 7.87	4.99 – 6.42

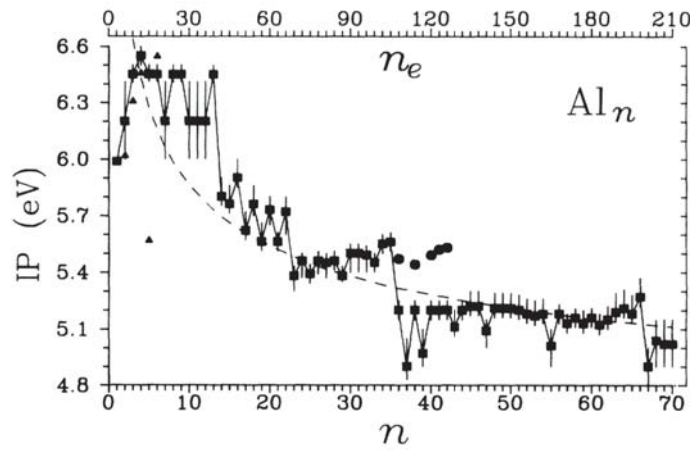


図 2.10: K.E. Shcriver らによって得られたアルミニウムクラスターのイオン化エネルギーのサイズ依存性 (四角形の点)[60]. 三角形の点は第一原理計算により求められたイオン化エネルギーであり, 点線は液滴モデルによるフィッティングである.

2.4 超音速ノズル中の流体現象

クラスターの輸送過程において, 粒子がクラスター源から真空中へ排出される際に生じるノズル流体加速はビームの指向性を決める重要な因子である. ここでは, 圧縮性流体の理論から得られる超音速ノズルに関する関係式を示す.

流体が蓄えられている貯気槽 (以降, 滞留室と呼ぶ) と低圧槽の間に圧力差が存在する場合, 圧力勾配により流体が連続的に加速されながら低圧側へと移動する. 質量保存則により流路の断面を横切る流体の質量は断面の位置に依らず一定である. 質量保存則は流体密度 ρ , 流路断面積 A , 流速 u によって

$$d(\rho Au) = 0 \quad (2.23)$$

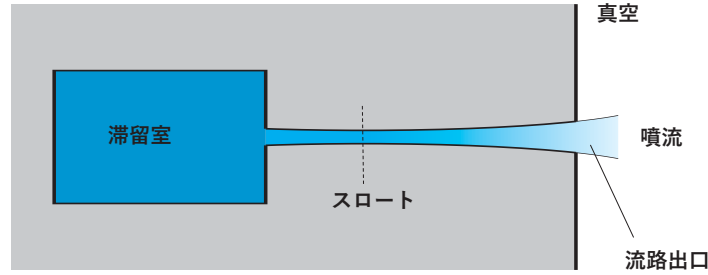


図 2.11: スロートを持つ流路からの超音速噴流.

と表される．非圧縮性流体では流体密度 ρ が一定であるため，

$$\frac{du}{u} = -\frac{dA}{A} \quad (2.24)$$

となる．この式の右辺の符号が負であることからわかるように流路断面積 A を大きくすると流速が減少し，狭くすると流速が上昇する．これはホースの出口を窄めると水が勢いよく吹き出るといった感覚と一致している．一方，大きな圧力勾配が存在したり，流速が音速に近くなると流体の圧縮性が無視できなくなる．圧縮性流体における式 (2.23) は

$$\frac{du}{u} + \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (2.25)$$

となる． $du = -a(d\rho/\rho)$ の関係を用いて整理すると

$$\frac{du}{u} = -\frac{1}{1 - M^2} \frac{dA}{A} \quad (2.26)$$

となる．非圧縮性流体の場合と大きく異なるのは，マッハ数 M が 1 よりも大きいと右辺の符号が正の値をとることである．つまり，超音速流体 ($M > 1$) では流路が広がるほど流速が大きくなるということである．

図 2.11 のように流体が滞留室からスロートを持つ流路を通して真空中に噴出する場合を考える．滞留室の圧力と真空の圧力の比が十分に大きければ噴出する流体は超音速の噴流となる．滞留室の内部では流体は音速に達していないため $M < 1$ であり非圧縮流体と同様に流路が小さくなるほど流速は上昇し，スロート位置に近づくほど流速が速くなる．一方，真空中に噴出する流体は超音速であるため流路が小さいときほど流速は遅くなるため，スロートに近いときほど流速は遅くしなければならない．スロートの上流では $M < 1$ であり，下流では $M > 1$ であることを考えるとスロートにおいては $M = 1$ とならなければならないことがわかる．このように，スロートを持つ流路から噴出する超音速流では流体が音速に到達するのは自然とスロート位置になる．

流速はスロート位置において音速となり，スロート下流では流路断面積が大きくなる

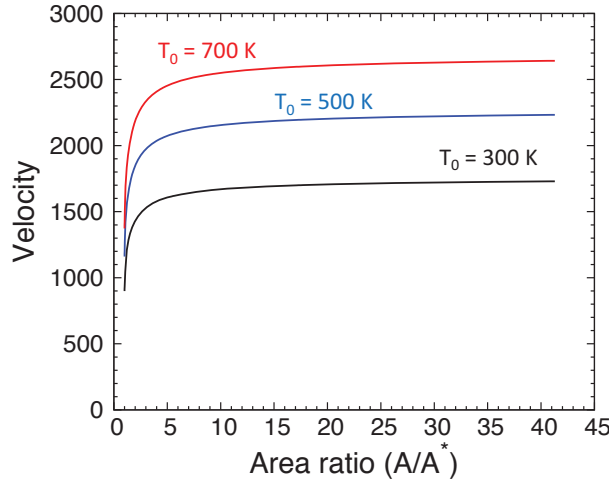


図 2.12: 滞留室温度 T_0 を 300 K, 500 K, 700 K とした際のヘリウムの流速と流路断面積の関係.

につれてさらに流体が加速されることから、最終的な流速はスロート位置の断面積 A^* と流路出口における断面積 A の比で決定されることがわかる。以下の式によってノズルスロート-出口断面積比が (A/A^*) のノズルによって加速された流体のマッハ数を見積もることができる。

$$\left(\frac{A}{A^*}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[\frac{2}{\gamma+1} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{(\gamma+1)/(\gamma-1)}. \quad (2.27)$$

この式は、等エントロピー流れに対して成り立ち、熱源 (反応熱, 摩擦熱) が存在したり、衝撃波が生じていたりする場合には適用できないことに注意しなければならない。マッハ数 M は流速と音速の比である。流速は流体を構成する粒子集団の並進速度であり、音速は粒子集団が持つ熱速度広がりと同程度であることを考えると、マッハ数は粒子集団の速度ベクトルがどの程度揃っているかを表していることになる。流体が膨張するとともに希薄になり無衝突状態に達した後、粒子集団の発散度合いは粒子集団の速度ベクトルが揃っているほど小さくなるため、流体のマッハ数 M はノズルからの噴流の指向性を表す指標でもあることがわかる。したがって、クラスター源から放出された粒子を指向性よく輸送するためには以下にマッハ数 M が大きな流れを形成することができるかどうかにかかっている。

マッハ数から流速を見積もるためには以下の式を用いるとよい。

$$\left(\frac{u}{a^*}\right)^2 = \frac{\gamma+1}{(2/M^2) + \gamma - 1} \quad (2.28)$$

ここで、 a^* はスロートにおける音速であり、滞留室における音速 a とは異なる。なぜならば、圧縮性流体では流速が上昇するとともに断熱的に冷却を受けるため流体温度が低下

する。したがって、音速も流体温度の低下にともなって低下する。スロートにおける音速 a^* と滞留室における音速 a は以下の関係にある。

$$a^* = \sqrt{\frac{2}{\gamma+1}} a = \sqrt{\frac{2}{\gamma+1}} \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}. \quad (2.29)$$

γ , R , および M はそれぞれ流体の比熱比, 気体定数および気体の分子量である。また, T は滞留室内における流体温度である。図 2.12 に滞留室温度が 300 K, 500 K, 700 K の場合について流路断面積と流体の速度の関係をプロットした。流体はヘリウムを仮定している。流路断面積が大きくなるにつれて流速が増加している。しかしながら、流路断面積をある程度大きくすると流速の増加率は小さくなり一定値に漸近していく。このことは式 2.28 においてマッハ数 M が無限大の極限を考えれば

$$u = \sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} a^* \quad (2.30)$$

となることからわかる。音速と流速の比であるマッハ数が増加しても流速が増加しないのは、流路断面積が大きくなるにつれて音速の低下がマッハ数の増加に強く寄与するようになるためである。音速 a は流体温度 T と

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (2.31)$$

の関係にあるため、流体が流路内で断熱膨張して冷却されることで温度が低下し、結果として音速が低下する。このようにマッハ数が増加しても流速が上昇しないような領域 ($M > 5$) は極超音速領域と呼ばれる。極超音速の流れにおいて流速が上がるのは流体の温度が上昇したときである。

ノズル加速にともなう流体温度の低下が断熱冷却によるものという解釈は、流体の熱エネルギーが流体の並進エネルギーへと転化したという解釈と同値である。断熱冷却による解釈は流路内の微小流体要素が断熱膨張をする様子を流体の重心系から見た場合、膨張にともない隣接する微小流体要素を釣り合いを保ったまま押すことによって仕事をするため内部エネルギーが低下するということである。一方、その際に行った前方の微小流体要素への仕事は前方の微小流体要素を押すことによって並進エネルギーを与えることになる。断熱冷却による内部エネルギーの低下は流体が得た並進エネルギーと全く同じであることがわかる。

等エントロピー流れにおいては流体のマッハ数 M がわかるとエネルギー保存則より、温度、圧力、密度の変化量が得られる。滞留室内における温度、圧力、密度をそれぞれ T_0, p_0, ρ_0 とすると、マッハ数 M に達した際の流体の温度 T , 圧力 p , 密度 ρ は

$$\frac{T}{T_0} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2, \quad \frac{p}{p_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (2.32)$$

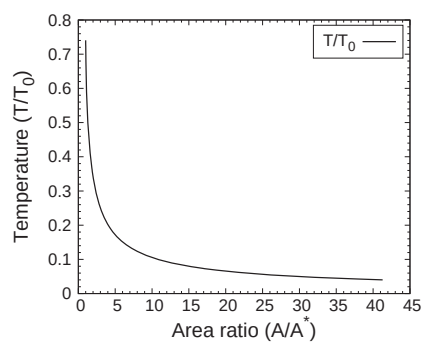


図 2.13: 流路断面積と流体温度の関係.

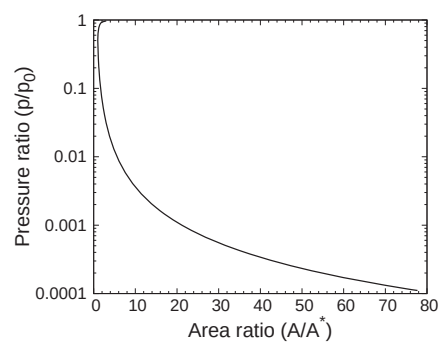


図 2.14: 流路断面積と圧力の関係.

となる。ノズルからの噴流の温度，圧力変化がわかるように図 2.13, 2.14 に流路断面積に対する温度，圧力をプロットした。

第3章 実験方法

図3.1はクラスター分析装置の全体図である。本装置は大別するとクラスタービーム源、スキマー系、分析系の3つのチェンバーから成り、それぞれ独立した真空排気系で真空引きされている。ここではそれぞれの構成や動作について説明する。また、本研究では実施した TOF 計測，粒子速度計測，蒸着実験，高速撮影について解説する。

3.1 クラスタービーム源

3.1.1 アブレーションレーザー

本研究ではアブレーションレーザーとしてNd:YAGレーザー (Continuum, Surelite I-10) の二次高調波 (532 nm) を用いた。パルス幅は約 5 ns である。本研究では連続する照射が独立した現象となるように、5 Hz で照射を行った。図 3.2 はアブレーションレーザーの

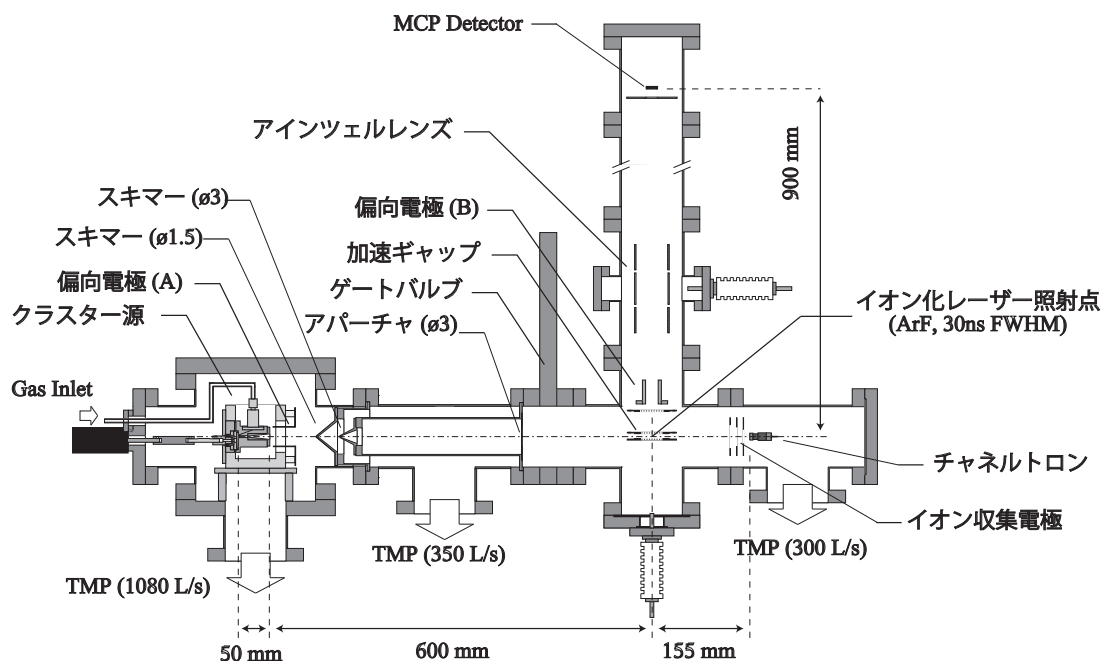


図 3.1: 実験装置全体図.

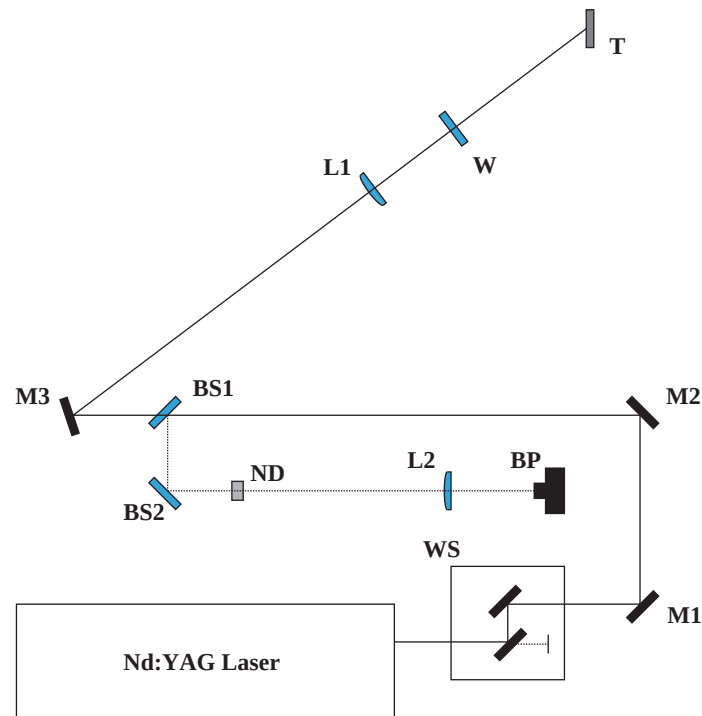


図 3.2: アブレーションレーザーの照射経路図. (WS: 波長分離器, M: ミラー, L: レンズ (L1: F400, L2: F500), W: 真空窓, T: ターゲット, BS: ビームサンプラー, ND: ND フィルター, BP: ビームプロファイラ)

ターゲットへの照射に用いた照射系である. YAG レーザーから出力されるレーザー光には基本波 (1064 nm) も含まれているため波長分離器により二次高調波 (532 nm) のみを分離して取り出している. レーザーを輸送するミラーとしては減衰を低減するために二次高調波用の誘電多層膜ミラーを利用している. ターゲットへの照射の際, 球面平凸レンズにより集光しておりレンズとターゲットの距離を調整することによってターゲット上におけるレーザースポットサイズを調整する. 実際のスポットサイズはターゲットに生じた照射痕を観察することで決定する. ターゲットが配置されているキャビティには直径 1 mm のレーザー入射孔を通して入射させる必要があるため照射経路を厳密に決定するためにセオドライトを用いて光学系のアライメントを行った. レーザーエネルギーの測定にはジュールメーター (Ophir, Nova II) を用いており, ジュールメーターを真空窓の直前に配置して 5 Hz で照射を行いながら 10 秒間の平均出力を計測することで 1 ショットあたりのエネルギーを記録した. 真空窓の手前で出力計測を行っているが真空窓として反射防止膜付きの窓材を使用しているため, 実際にターゲットに照射されるレーザーエネルギーを評価できていると思われる. レーザー強度の調整はフラッシュランプの励起電圧 (Lasing voltage) と Q スイッチディレイ (フラッシュランプと Q-スイッチの間隔) で調整することが可能であるが, 励起電圧で調整した場合, レーザー出力のみでなくレーザースポットの

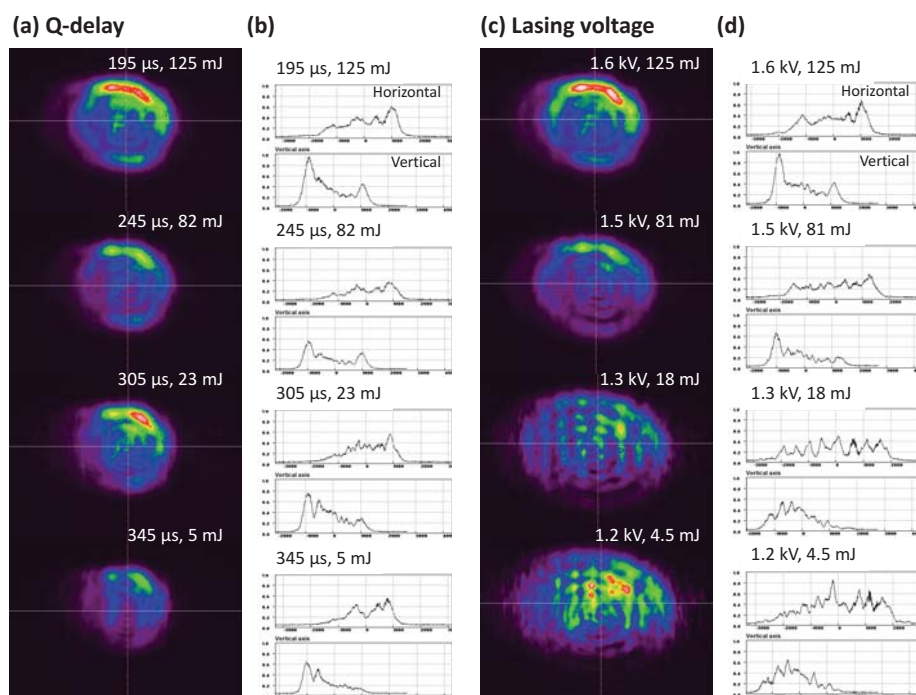


図 3.3: レーザー出力に対するレーザープロファイルの変化. (a) Q スイッチディレイを変更した場合のレーザープロファイル. 励起電圧は 1.60 kV に固定している. (b) Q スイッチディレイを変更した場合の軸上強度分布. (c) 励起電圧を変更した場合のレーザープロファイル. Q スイッチディレイを $195\ \mu\text{s}$ に固定している. (d) 励起電圧を変更した場合の軸上強度分布.

形状や一様性も大きく変化するため、照射条件を揃えることが難しい. 本研究では励起電圧は最大 (1.60 kV) で一定として Q スイッチディレイを変えることによって出力を調整している. 図 3.3 にレーザー出力の調整に Q スイッチディレイを変更した場合と励起電圧を変更した場合のレーザープロファイルの変化を示した. レーザープロファイルを取得する際には 5% 反射のビームサンプラー基板 (BS1) をビーム経路上に配置し、レーザー光の一部を取り出してビームプロファイラ (Photon Inc., PS-2512) によって観察した. レーザー強度を変えた際にプロファイラの測定レンジを超えないように ND フィルタによりレーザー強度を調整している. Q スイッチディレイを調整した場合では、出力を 5 mJ/pulse まで落としたときでも最大出力 (125 mJ/pulse) のときと大きなプロファイルの変化は現れない. 一方で、励起電圧を変化した場合では、出力が低下するにつれてレーザースポットが横方向に広がっていき、縞模様が現れてプロファイルの一様性が損なわれていく. このように、YAG レーザーの出力調整を Q スイッチディレイを用いて行うことで、一定のレーザープロファイルを維持することが可能となる.

レーザー照射キャビティ



回転導入機・モーター

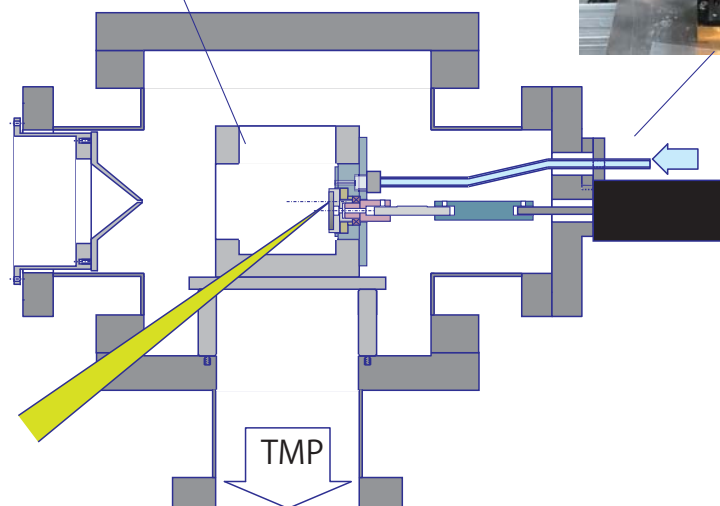
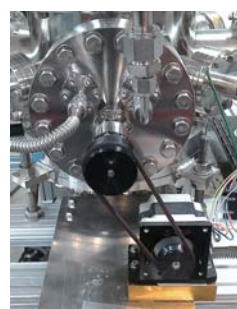


図 3.4: クラスタービーム源の構造.

3.1.2 レーザー照射キャビティ・ターゲット回転機構

図 3.4 は真空チェンバ内に設置されたレーザー照射キャビティの配置図である。レーザー照射キャビティはチェンバ下部のフランジに取り付けられた $\phi 8$ のロッドの上に設置されている。レーザー照射キャビティはアルミニウムブロック ($95\text{ mm} \times 130\text{ mm} \times 100\text{ mm}$) からなっており、観察窓として貫通穴 ($\phi 65$) を開けている。バッファガスを閉じ込めておけるように観察窓の取り付け面は O リングによりシールした。レーザー照射キャビティに取り付けられたターゲット回転機構には直径 25 mm 、厚さ 3 mm のディスク形状のターゲットが取り付けられている。

長時間のレーザー照射に対して、安定した蒸気生成を行うためにはターゲットのえぐれに対する対策が必要である。本装置では、回転するディスクターゲット上の中心からズレた位置 (6 mm) にレーザー照射を行うことで連続する照射が同じ位置に当たらず、周回しながら照射することで照射痕を均して大きなえぐれが生じないように工夫した。回転機構はバッファガスが漏れないように片面シールのベアリングを用いており、真空中で不純物ガスの発生源とならないようにエタノールで脱脂して用いている。回転機構へのトルクは真空チェンバーの外部から回転導入機を用いて伝えている。図 3.4 の写真のよ

うにステッピングモーターの回転を丸ベルトによって回転導入機に伝えて駆動している。ステッピングモーターのプーリーは $\phi 30$ であり、回転導入機の外周溝は $\phi 40$ であった。ステッピングモーターの角度分解能は 0.36° であり、500-1000 Hz のステッピング信号を入力している。したがって、ターゲットの回転速度はおよそ 20-40 rpm である。レーザーの照射位置はターゲット中心から 6 mm ズれているため 5 Hz でレーザー照射する場合、レーザーのショット間に照射位置は 2.5-5 mm 移動しており、レーザーの直径は 0.5-3 mm で実験しているため連続する照射が重なることはない。図 3.5 はレーザーを 1 時間、5 Hz で連続照射した後のシリコンターゲットの写真であり、大きなえぐれが生じていないことがわかる。図 3.7 は TOF 計測によって得られたアルミニウム原子のフラックス波形である。ターゲットの回転によって十分な再現性が得られていることがわかる。

アブレーションの再現性はレーザー照射面の平滑性が重要であるが、レーザーショットの重なり具合の他に、レーザーの偏光状態、入射角やターゲット材料の物性にも依存する。一般に材料が吸収するレーザーエネルギーはレーザーの入射角および偏光状態に依存し、



図 3.5: シリコンターゲット表面上のレーザー照射痕。

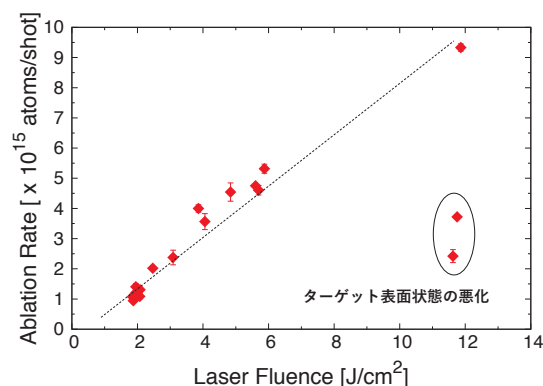


図 3.6: レーザー照射によるシリコンターゲットからの 1shot あたりの蒸発原子数。

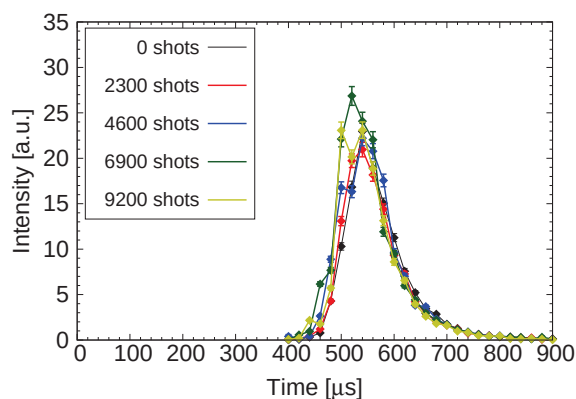


図 3.7: アルミニウムフラックスの再現性確認. (2 J/cm^2 , 0.9 MPa)

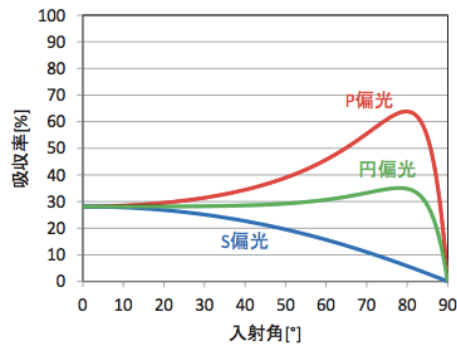


図 3.8: 軟鋼のレーザー吸収率の入射角・偏光状態依存性 [89].

ターゲット表面に凹凸が存在すると部分的にアブレーションによる蒸発量に変化する (図 3.8). 本実験では直線偏光のレーザーを P 偏光, 37° 入射で用いているが, レーザーの入射角に対して大きな依存性が存在する直線偏光ではターゲット表面の凹凸を強調して平滑性を悪化させる可能性がある. したがって, 入射角依存性が小さな円偏光で照射することでターゲット表面に凹凸が存在しても均一にアブレーションを行うことができ, 表面の平滑性の悪化を防ぐことができるかもしれない. また, 材料が単結晶である場合には結晶方向に対する偏光角がレーザーエネルギーの吸収効率に影響するため, 円偏光を用いることが重要となる. 本実験で用いたターゲットはアモルファスであるため結晶角の影響は考える必要はない.

レーザー照射強度は $\leq 10 \text{ J/cm}^2$ で照射しており, 絶縁破壊閾値程度 ($\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$) である. 図 3.6 はレーザー照射前後のシリコンターゲットの質量変化 Δm から得られたアブレーション量である. レーザー照射はスポット径 1.5 mm 程度で行った. アブレーション量はレーザー強度に比例して増加している.

3.1.3 低圧バッファ用クラスター源

図 3.9 に低圧バッファ用クラスター源の構造を示す. キャビティ中で回転しているターゲットへのレーザー照射を行い, アブレーション蒸気を生成する. レーザーは $\phi 1$ の入射孔からキャビティ中に導入され, ターゲットへ約 37° の角度で照射される. レーザーは入射孔付近で一度収束し, ターゲットではオーバーフォーカスの形で照射される. アンダーフォーカスの配置でターゲット上での照射スポット面積を大きくするためにはレーザーの入射孔を大きくする必要があるが, バッファガスの流出が大きくなってしまう. バッファガスの流出を防ぐためにはレーザーの入射孔に窓材を取り付ける必要があるが, レーザーは集光されており, 入射孔付近でもレーザー強度は非常に大きく, 窓材の破損が生じてしまう. オーバーフォーカスの配置にすることでレーザー入射孔を小さく保つことができた.

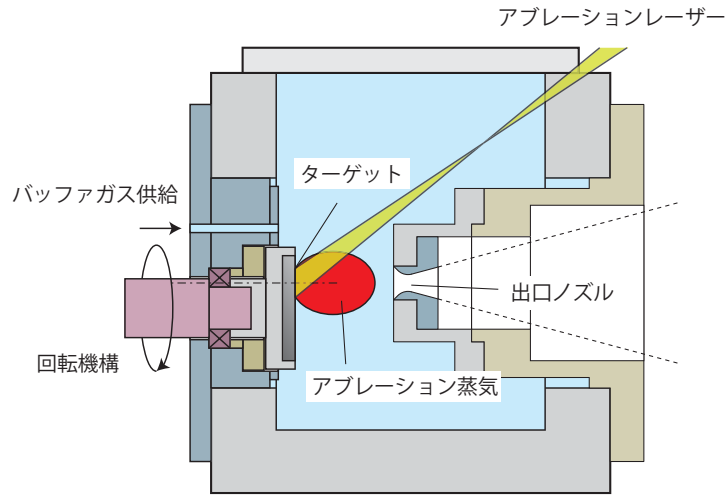


図 3.9: 低圧バッファ用クラスター源.

生成された蒸気は蒸気膨張による慣性やバッファガスの流れによって輸送されて正面出口から放出される．出口のスロート径は $\phi 4$ であり、ノズル発散角は 15° である．低圧の時にはアブレーション蒸気の膨張が大きいため壁面との干渉が生じる．壁面の効果を議論するためにキャビティのサイズを大きく取っている (容積 ~ 0.5 L)．また、内部での膨張現象を撮影するために $\phi 64$ の窓を取り付けている．ヘリウム供給量とキャビティ内圧力の関係を図 3.10 に示し、粘性流、分子流、チョーク流を仮定した時の排気量と比較している．粘性流、分子流における流量 Q はコンダクタンスを C とすれば

$$Q = C\Delta P \quad (3.1)$$

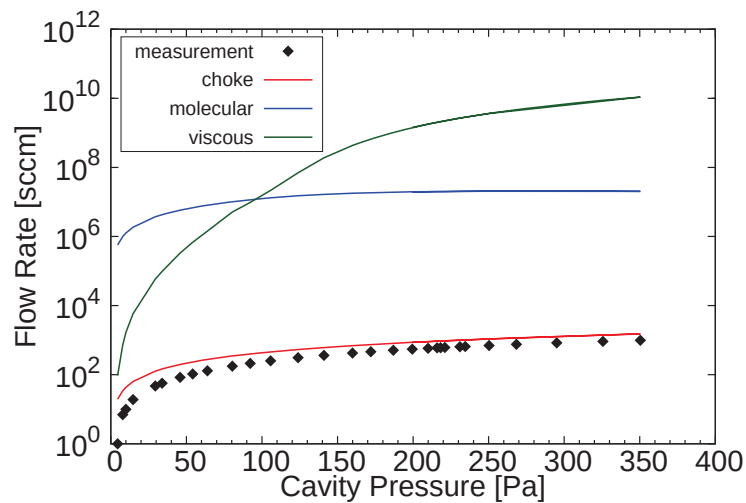


図 3.10: ヘリウムの供給量とキャビティ圧力の関係.

となる。 ΔP はキャビティ内とキャビティ外の圧力の差である。粘性流と分子流の排気量の計算において、ノズル形状は半径 r を 2 mm、長さ L を 1 cm と単純化してコンダクタンスを概算している。粘性流と分子流とではコンダクタンスは

$$C = \begin{cases} \pi P r^4 / 8 \eta L & (\text{for viscous flow}) \\ 2 \pi r^3 \bar{v} / 3 L & (\text{for molecular flow}) \end{cases} \quad (3.2)$$

となる。 η は粘性係数であり、ヘリウムにおいてはおよそ $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。 P はキャビティ内とキャビティ外の圧力の平均値である。 $\bar{v}$ は分子速度の平均値で $\sqrt{8kT/\pi m}$ と計算できる。キャビティ内における流体温度は室温 (300 K) としている。チョーク流では、ノズルのスロート部 (最も細くなる箇所) において流速が音速に達するために流量が制限される。スロートの断面積を S 、スロートにおける流速を v (チョーク流では音速 a^*)、流体密度を ρ^* とすると、流量 Q は

$$Q = \rho^* v S \quad (3.3)$$

と表せる。スロートにおける流体密度 ρ^* はキャビティ内における密度 ρ_0 よりも小さくなり以下のような関係にある。

$$\frac{\rho^*}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{1/(\gamma-1)}. \quad (3.4)$$

γ は比熱比であり、単原子理想気体では $\gamma = 5/3$ となる。スロートにおける流速 v は音速 a^* となっているが、スロートにおける流体温度は断熱膨張によりキャビティ内の流体温度よりも低くなるためキャビティ内における音速 a_0 よりも遅くなる。スロートにおける流速 a^* とキャビティ内における流速 a_0 は以下の関係にある。

$$\frac{a^*}{a_0} = \sqrt{\frac{2}{\gamma + 1}}. \quad (3.5)$$

100 Pa 以上の圧力ではチョーク流の結果とよく一致しており、排気速度がキャビティ出口のノズルのくびれ位置で制限されていることがわかる。出口ノズルのくびれ径は $\phi 4$ であるためクヌーセン数は 100 Pa においておよそ 20 であり、計測を行った範囲では中間流から粘性流の間であるが、連続体的に振る舞っていると思われる。5 Pa 付近ではクヌーセン数は 1 程度であり、分子流的であるはずだが、分子流の計算を長さ 1 cm の矩形の管として計算しているために大きなズレが生じたのだと思われる。ある瞬間にキャビティ内部を満たしていたバッファガスがキャビティから排出されるのに必要となる時間を大雑把に見積もる。100 Pa では 0.5 L のキャビティ内部に約 10^{19} 個の原子が存在する。100 Pa におけるバッファガスの流出量はおよそ 100 sccm であるため 1 秒間に $\sim 1 \times 10^{21}$ 個の原子が排気される。したがって、バッファガスが交換されるのに必要な時間は 10 ms 程度であり、レーザー照射が 10 Hz 程度であれば連続する照射が直前の照射の影響を受けないことはない。

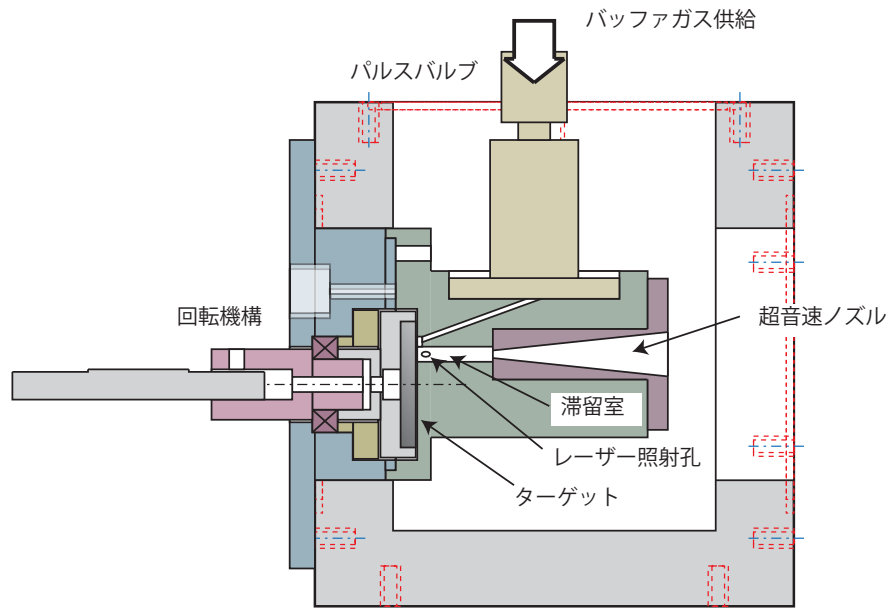


図 3.11: 高圧バッファ用クラスター源 (スモーククラスター源).

3.1.4 高圧バッファ用クラスター源

図 3.11 は高圧バッファ用のクラスター源である。レーザーアブレーションと超音速ノズルを組み合わせた、いわゆるスモーククラスター源と呼ばれるものである。バッファガスは上部のパルスバルブ (Parker, Series9) から供給されている。パルスバルブの最小の開放時間は $200\ \mu\text{s}$ であり、短パルスのバッファガス供給が可能である。パルスバルブから導入されたバッファガスは $\phi 1$ の穴を通して、滞留室に導入される。滞留室は直径 3 mm、長さ 15 mm の管状の構造になっている。超音速ノズルとしてスロート径 $\phi 1.5$ と $\phi 2$ の二種類のコニカルノズル (開放角 6° 、長さ 35 mm) と直管 ($\phi 3$ 、長さ 35 mm) を用意している。パルスバルブへのバッファガス供給は 0.5-3 MPa で行われる。バルブの開放時間は 1-1.5 ms としている。キャビティ内の流れが定常になるのに十分な時間 ($\sim 700\ \mu\text{s}$) を経たのちにレーザー照射を行う。アブレーションレーザーは $\phi 1$ の入射孔から導入され、ターゲットへ約 37° で照射される。レーザー入射孔が長く細いため、ターゲット上のスポットサイズは極めて小さくなる。実際のスポットサイズは光学顕微鏡 (KEYENCE, VH-Z50L) を用いて計測した。図 3.12 はアルミニウムターゲットを回転させずに 500 shot の照射を行った際のスポット形状である。顕微鏡のピント面はターゲット表面上に合わせてある。ターゲット上ではおよそ $200\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の照射スポットとなる。大雑把ではあるが照射痕の深さ方向のプロファイルを調べるためにピント面を $25\ \mu\text{m}$ ずつ移動させて各平面でピントがあった位置をプロットした。このとき、被写界深度が可能な限り浅くなるように ($\sim 10\ \mu\text{m}$)、開口を最大にして観察している。最大で深さ $200\ \mu\text{m}$ であり、傾斜のあるプロ

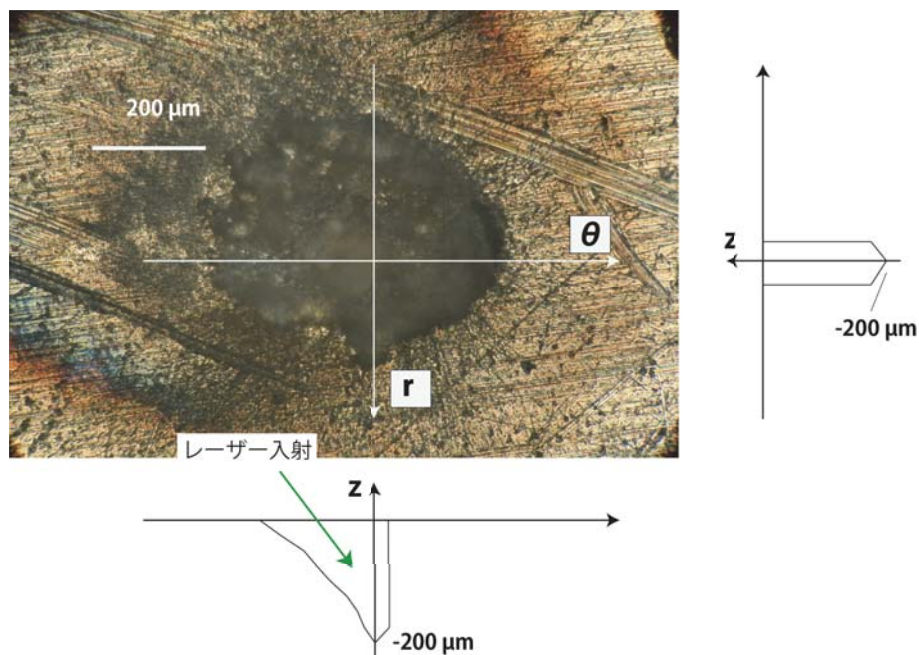


図 3.12: 顕微鏡で観察したアルミニウムターゲット上のレーザー照射スポット形状 (倍率:450). ターゲットの回転を停止してレーザー照射を 500 回行った. ピント位置をプロットすることにより作成した照射痕の深さ方向のプロファイル. θ はターゲットの回転方向, r は動径方向である (写真上方がターゲット中心).

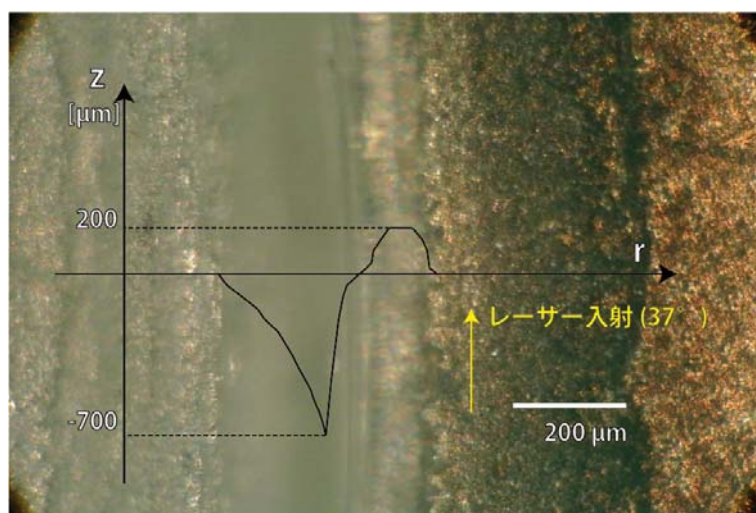


図 3.13: 顕微鏡で観察したアルミニウムターゲット上のレーザー照射スポット形状 (倍率:450). ターゲットを 22.5rpm で回転させて 20000 回のレーザー照射を行った. θ はターゲットの回転方向, r は動径方向である (写真左側がターゲット中心).

ファイルとなっていた. これはレーザー照射をターゲットに対して斜め方向から行ったためと思われる. ターゲットを回転させた際のレーザー照射痕を図 3.13 に示す. ターゲットが回転しているため回転させていない場合に生じる斜め方向の深いえぐれは均されて

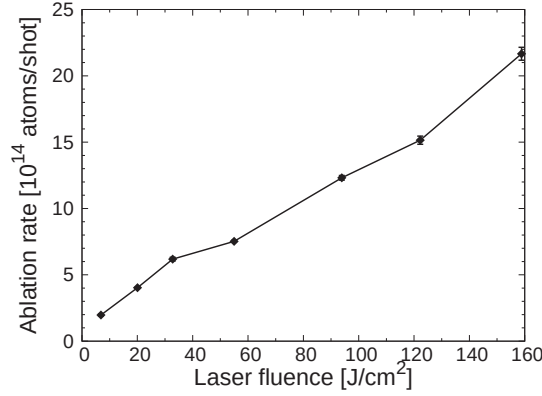


図 3.14: アルミニウムターゲットの蒸発量のレーザー強度依存性. レーザー照射スポットサイズは一定とし, レーザーエネルギーを増やしている.

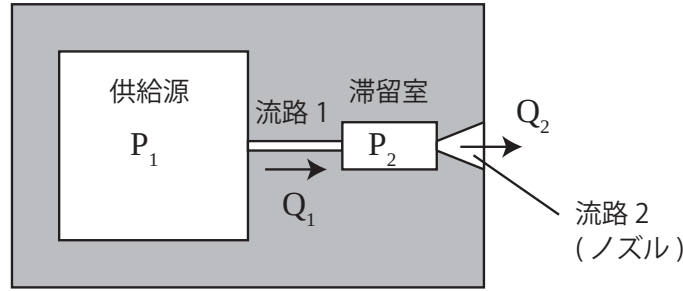


図 3.15: 高圧バッファ用クラスター源のガス流路の概略図.

いるが, 斜入射とは無関係な方向に (ターゲット外側の方) 深くなっている. この形状は図 3.3 に示したレーザープロファイルを反映している. 本研究では $10 \sim 200 \text{ J/cm}^2$ のレーザー照射強度を用いている. アルミニウムターゲットのレーザー照射前後の質量変分からアブレーションレートを算出し, 図 3.14 に示した. アブレーションレートはレーザー照射強度に比例して増加している.

図 3.15 のように供給ガスは流路 1 (半径 $r = 0.5 \text{ mm}$, 長さ $L = 2 \text{ cm}$ の直管) から滞留室へと流れ込み, 一度対流室内で淀んだ後に流路 2 (スロート径 $\phi 1.5$ のコニカルノズル) を通して真空へと排気されると仮定して, 供給ガス圧力 P_1 と滞留室内部の圧力 P_2 の関係を考える. 滞留室から真空に放出されるガス流では明らかにチョーク流によりガス流量 Q_2 が制限される. したがってガス流量 Q_2 は

$$Q_2 = n_2^* a^* S_2 = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{1/(\gamma - 1)} n_2 \sqrt{\frac{2}{\gamma + 1}} a S_2 \quad (3.6)$$

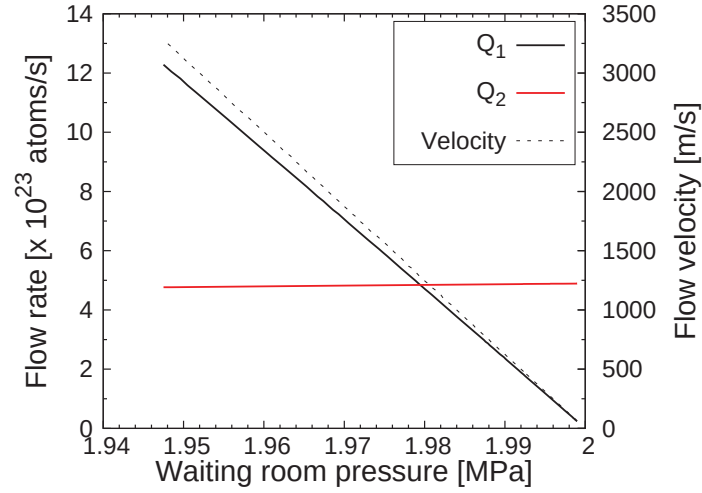


図 3.16: $P_1 = 2$ MPa とした時の P_2 に対するガス流量 Q_1 , Q_2 . 点線は P_2 に対する流路 1 のガス流速 v_1 を表している.

と表せる. 添字の * はスロート (音速点) における物理量であることを表しており, 滞留室内の淀み点から音速に至るまでに生じる流体の体積変化の補正を行っている. S_2 はスロートにおけるノズルの断面積である. 流路 1 の流れは流速が音速に達するかどうかで粘性流かチョーク流かが決まる. 粘性流を仮定すると流量 Q_1 は以下のように求められる.

$$Q_1 = C\Delta P, \quad C = \frac{\pi Pr^4}{8\eta L}. \quad (3.7)$$

C は流路 1 のコンダクタンスであり, ΔP は流路 1 の入り口と出口の圧力差 (つまり, $P_1 - P_2$) である. P は流路 1 の入り口と出口の圧力の平均値であり, ここでは $(P_1 + P_2)/2$ である. 図 3.16 は P_1 を 2 MPa とした時の, ガス流量 Q_1, Q_2 である. 定常に達すると $Q_1 = Q_2$ となるため, 滞留室内の圧力 P_2 は 1.98 MPa 程度となる. つまり, 滞留室内の圧力 P_2 は供給圧力 P_1 とほとんど変わらない. この時の流路 1 の流速 v_1 は

$$v_1 = \frac{Q_1}{PS_1} \quad (3.8)$$

であり, $P_2 = 1.98$ MPa では 1000 m/s 以上となる (図 3.16 点線). これはヘリウムの音速 ~ 1000 m/s 以上であるため, 粘性流と仮定したことが間違いであることがわかった. 再度, 流路 1 の流れをチョーク流と仮定し直して流量を計算する. 流路 1 の流量 Q_1 は

$$Q_1 = n_1^* a^* S_1 \quad (3.9)$$

となり, 滞留室内の圧力 P_2 に依存していない. 定常状態では $Q_1 = Q_2$ が成り立つので

$$n_1^* S_1 = n_2^* S_2 \quad (3.10)$$

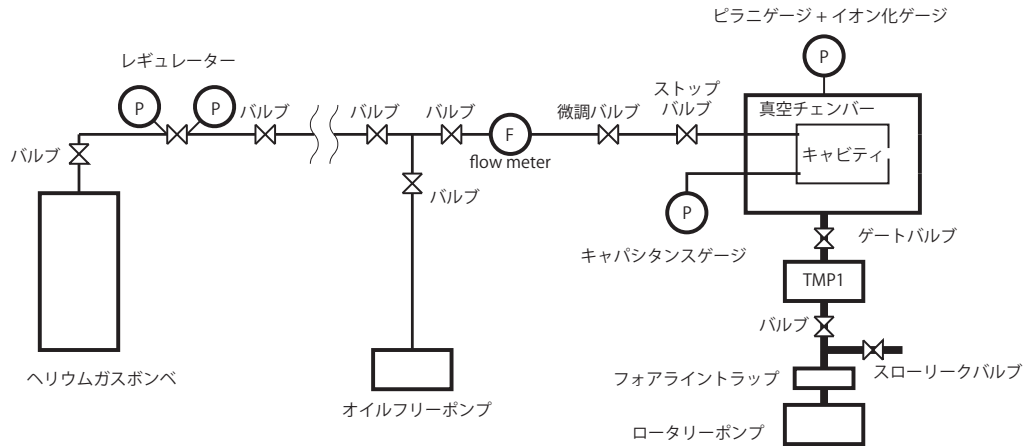


図 3.17: クラスタービーム源へのバッファガス供給系と真空系.

となる．音速点による補正を考慮すれば，結局圧力比 P_1/P_2 は流路の断面積の比 S_2/S_1 によって決まる．断面積比 S_2/S_1 はおよそ 2 であるため，滞留室内の圧力 P_2 は 1 MPa 程度である．ノズルのスロート断面積に反比例して滞留室圧力は小さくなるが用いたノズルでは最も大きなスロート径でも $\phi 3$ であり、高圧バッファガス用クラスター源を用いた実験では MPa オーダーのバッファガスが滞留室内を満たしていると考えてよい．また，流路 1 と流路 2 の両方でチョーク流の条件が成立する限り，滞留室圧力は供給圧力に比例する．

3.1.5 バッファガス供給系・真空排気系

図 3.17 はクラスタービーム源へのバッファガス供給系と排気系である．ポンペ (≥ 10 MPa) から供給されたバッファガスをレギュレーターで減圧し，微調バルブ (NUPRO, SS-4BMG) でキャビティ内の圧力を調整する．このとき，キャビティ内の圧力 (静圧) はキャビティに繋がれたキャパシタンスゲージ (メガトール, CDLD) によって計測している．また，供給系には流量計 (Alicat, MC-2SLPM-D/5M) が組み込まれており，定常流の場合，バッファガスの供給量を計測している．バッファガスの汚染対策として，バッファガスの供給前に供給系内部をオイルフリーポンプ (PFEIFFER, Xtra-Dry150) を用いて真空引きしている．バッファガスの供給中も，供給系内部の圧力を大気圧に対して十分に大きく保つこと (≥ 0.3 MPa)，外部からのガスの侵入を防いでいる．キャビティの出口から真空チェンバ内に吹き出したバッファガスは真空排気系で排気される．真空チェンバ内の圧力はピラニゲージとイオン化ゲージからなるフルレンジゲージ (PFEIFFER, PKR251) によ

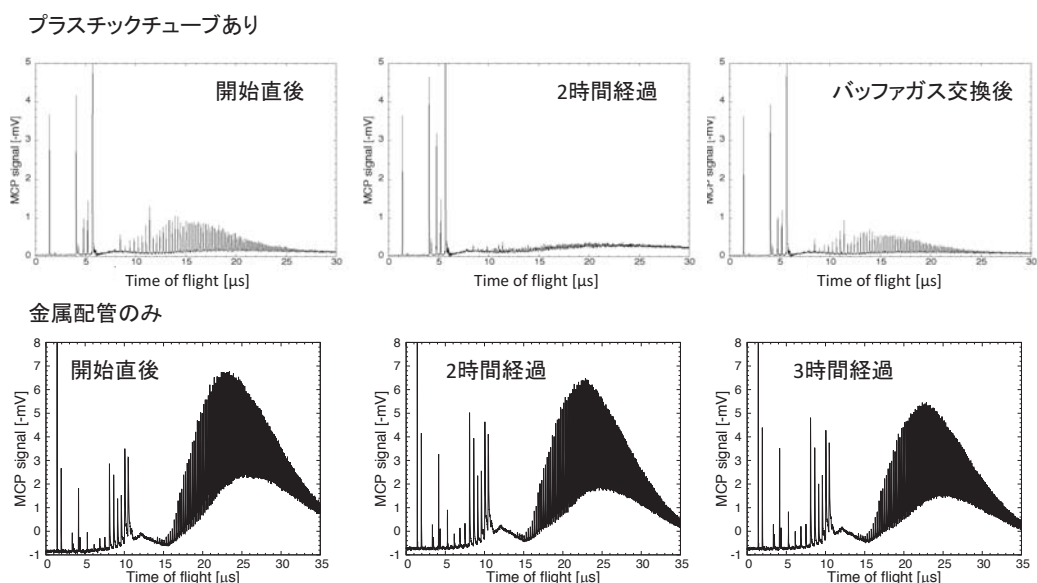


図 3.18: バッファガスの汚染とクラスター生成の関係. 配管の一部にプラスチックチューブを使用していた時のクラスター質量分布波形の時間変化と全配管を金属製にした時の時間変化. (ただし, プラスチックチューブの実験ではアルミニウムターゲットを用いており, 金属配管のみの実験ではシリコンターゲットを用いている)

て計測している. 大量のバッファガスを素早く排気するため, 排気量の大きなターボ分子ポンプ (Shimadzu, TMP-1003M) で排気を行っている. バッファガスを供給していないときにはロータリーポンプからの蒸気の逆流を最小限に抑えるために, フォアライントラップを取り付けた比較的排気量の小さなポンプ (PFEIFFER, PASCAL-2015I) を用いて排気を行っているが, TMP の排気速度は出口圧力が 40 Pa を超えると急激に悪化するため, 供給時には排気量の大きなロータリーポンプ B (Shimadzu, GDH-802) で排気を行っている.

クラスター生成に対してバッファガスの純度は非常に大きな影響を与える. 金属クラスターは非常に反応性が高く, H_2O や O_2 などの不純物ガスが混入していると金属クラスターとの反応物が生成される. 金属クラスター表面を不純物分子によって覆われることによってクラスター成長反応が阻害されて大きなクラスターは生じづらくなる. 図 3.18 は高圧ガスクラスター源で生成されたクラスターの TOF 信号である. 配管の一部にプラスチックチューブを用いていた時には実験開始直後に強く見えていたクラスターの信号が 2 時間経過すると非常に弱くなっている. クラスター信号が減少したのはバッファガスの汚染が原因であり, バッファガスを交換することによって信号強度が再び強くなる. このようばバッファガスの汚染を防ぐために供給系内部を清潔に保つ必要がある. 供給ガスに不純物が混入しないようにするために金属パイプおよび密閉性の高い金属シーリング (swagelok 継手) のみを用いた. 図 3.18 に見られるように 3 時間経過後もクラスターの信

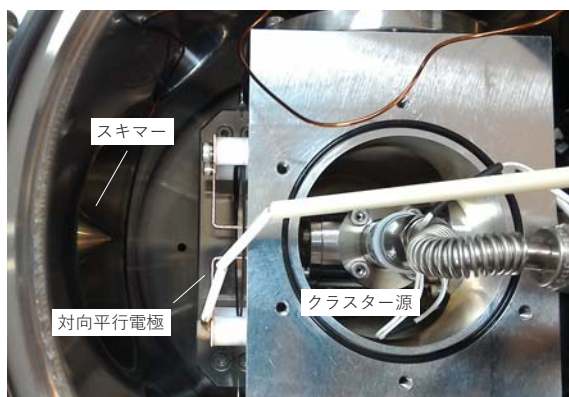


図 3.19: クラスター源直後に取り付けた対向平行電極。

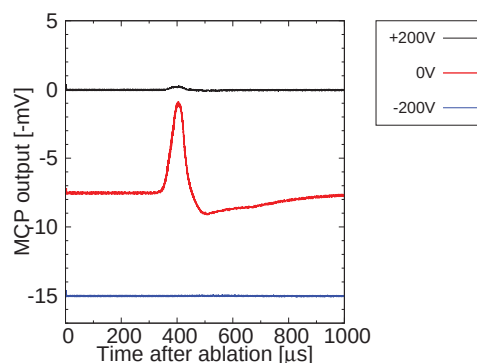


図 3.20: 加速ギャップへのプラズマの侵入により生じる強い信号。

号が強く見えている。プラスチックチューブを用いた実験と金属配管のみを用いた実験ではターゲットの種類は異なっているが、バッファガスの汚染による信号強度の減少はターゲットの種類に依らず起きており、金属配管に取り替えたことによって解決した。図3.18では金属配管のみの実験でもわずかに信号強度が減少しているが、これはバッファガスの汚染が原因ではなく金属ターゲット表面の状態の変化が原因である。バッファガスポンベを開く前には、毎回供給系配管内部をオイルフリーポンプ(到達真空度: 10^{-2} Pa)を用いて真空引きすることでバッファガスの汚染を防いでいる。特に、ポンベ交換などによって大気が供給系内部に導入された際にはバッファガスによるフラッシング(高純度のガスを真空排気することで配管内の不純物分子を押し流す作業)を3回行っている。また、実験を行っていない時には大気の混入を防ぐためにバッファガスによって供給系配管内部を正圧を維持している。

3.2 プラズマ除去電極

TOF系へプラズマが侵入すると電極間の放電や、加速ギャップに侵入したプラズマからイオンが引き出されて多量のイオンがイオン検出器(MCP)に到達する。この大きなイオン信号は質量分析を阻害するため、プラズマがTOF系に侵入しないようにしなければならない。プラズマを除去するためにクラスター源直後に対向平行電極を設置し(図3.19)、偏向電場を印加した。プラズマから引き出される大きなイオン電流によって電圧降下が生じないように $1\mu\text{F}$ のコンデンサに充電している。 -200V を印加することでプラズマの侵入による信号を除去することができ(図3.20)、実験ではより大きな電圧(-500V)を印加した。

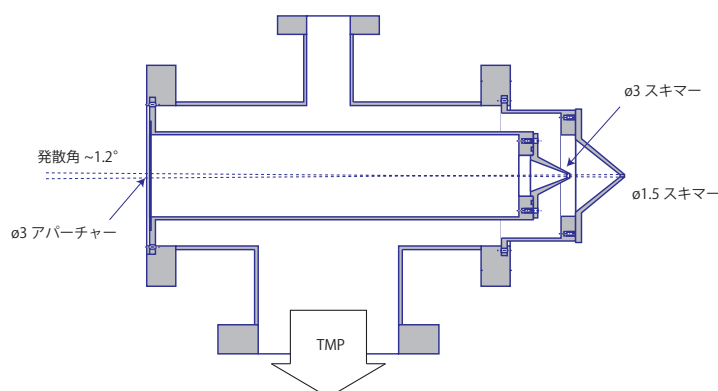


図 3.21: スキマー系の構造.

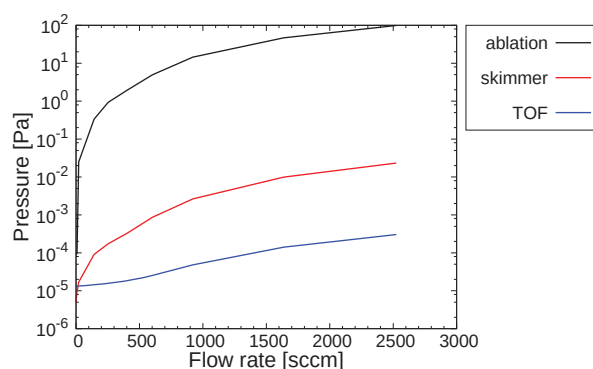


図 3.22: 供給バッファガス量に対するアブレーションチャンバー，スキマー系内部，分析系の圧力変動.

3.3 スキマー系

図 3.21 はクラスター源と分析系の間に導入されたスキマー系の構造である．スキマー系の役割は二つあり，一つはアブレーションチャンバーの圧力が上がっても分析部分の圧力の悪化を防ぐことであり，もう一つは発散角の大きなジェットから中心部分の指向性の良い成分を切り出すことで発散角の小さなビームを形成することである．二重のスキマー系により差動排気を行う事で，多量のバッファガス (>1000 sccm) が供給されても分析系の真空度がイオン検出器 (MCP) の使用限界圧力 (1.3×10^{-3} Pa) を超えないように 10^{-4} Pa 以下の圧力に保つことができる (図 3.22)．また，スキマーとアパーチャー ($\phi 3$) によりビームの発散角を $\leq 1.2^\circ$ に制限しているため，TOF 電極までビームが到達した時点でもビームの直径は 5 mm 程度にしか広がらない．TOF 電極の電極間距離が 10 mm であるためビームは電極と直接接触せずに TOF 電極の間を通過することができる．ビームの平行化は飛行時間質量分析装置 (TOFMS) の分解能にも影響するが，後に説明するように

1.2° の発散角では十分な分解能が得られる．ターゲット表面からスキマーまでの距離はおおよそ 125 mm であるため，ターゲット中心の $\phi 6.5$ の領域から放出される粒子の一部はスキマー及びアパーチャーを通過しうる．

3.4 飛行時間質量分析装置 (TOFMS)

3.4.1 TOFMS の設計

本研究で設計・製作したクラスター源はサイズ 50 以下の中性のシリコンクラスターをサイズごとに分離して検出することを目的として設計されている．議論を簡単にするためにこの節ではイオン化されたクラスターが持つ電荷を全て 1 価であると仮定する．また，断りがない限りシリコンの原子量を 28 として議論する．

飛行時間質量分析装置 (TOFMS) では電場によって加速された際に生じる速度差によってイオンを質量ごとに分離する装置である．最も簡単な場合として電位差 V のギャップによって静止した質量 M ，電荷 q のイオンを加速する場合を考える．ギャップによって加速されたイオンが得る運動エネルギー E は qV となる．また，イオンの速度 u によって $E = (1/2)Mu^2$ と表せるため

$$u = \sqrt{\frac{2qV}{M}} \quad (3.11)$$

となる．ギャップから距離 D の位置にあるイオンコレクターで検出するとすれば，イオンがギャップを出てから到達する時間 (飛行時間) T は

$$T = \frac{D}{u} = D\sqrt{\frac{M}{2qV}} \quad (3.12)$$

となる．このようにイオンの検出時刻は $M^{1/2}$ に比例しており，質量ごとに分離された信号として検出できることがわかる．

クラスターイオンのサイズ N を TOFMS によって分析する場合を考える．単一原子の質量を ΔM とすればサイズ N のクラスターイオンの質量は $N\Delta M$ となる．もし，各サイズの信号が時間幅をもたない場合にはどのようなサイズであつてもサイズごとに信号を分離することができるだろう．しかし，実際には各サイズの信号は有限の時間幅をもつ．サイズ N のクラスターイオンの飛行時間 $T(N)$ は $N^{1/2}$ に比例するため，サイズ N が大きくなるにつれてサイズ $N+1$ の信号との飛行時間差 $\Delta T(N) \equiv T(N+1) - T(N)$ は小さくなっていく．信号の時間幅が $\Delta T(N)$ よりも大きい場合には，サイズ N の信号とサイズ $N+1$ の信号に重なりが生じて分離が困難となる．製作した TOFMS における加速電圧および飛行距離はそれぞれ 20 kV，0.9 m 程度であるため，サイズ 50 のシリコンクラスターにおける飛行時間差 $\Delta T(50)$ は 160 ns 程度となる．TOFMS がサイズ 50 以下のクラ

スターの各ピークを分離可能な分解能を持つためには、信号の時間幅をこれよりも小さくする必要がある。

中性のクラスタービームにおいて高い分解能を得るために図 3.23 のような二段階の加速ギャップを持った直交加速型 TOFMS を設計した。TOFMS の設計方法については W. C. Wiley らの設計 [90] を参考にしており、二段加速ギャップと直行加速の採用はともに分解能を向上するためのアイデアである。Wiley 型の TOFMS では一段目のギャップに入射した中性のクラスタービームの一部をパルス幅 τ_L 、照射スポット幅 w_L のレーザーによってイオン化し、イオン化されたクラスターは入射方向に対して垂直加速を受ける。クラスターイオンは一、二段目のギャップで加速された後に検出器まで自由空間を飛行する。Wiley 型の TOFMS には以下のようなパラメータがある。ギャップ 1 の間隔、電位差をそれぞれ s 、 V_1 とし、ギャップ 2 の間隔、電位差をそれぞれ l 、 V_2 とする。電極 3 と検出器は等電位になっているとする。一段目のギャップの中心から検出器までの距離を D とする。この配置において信号の時間幅が広がる (分解能が悪化する) 要因として以下のよう

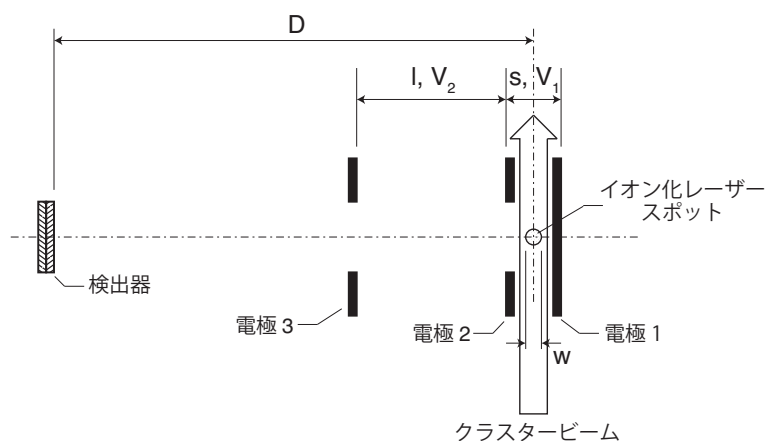


図 3.23: 直交加速型 TOFMS の概念図。

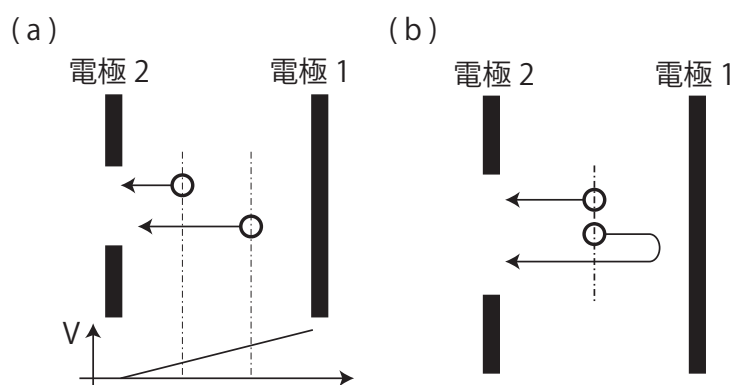


図 3.24: (a) イオン化位置の差によって生じる獲得エネルギーの差。 (b) 初速度の向きの違いによる遅れ。

なものがある。

- イオン化の継続時間 τ_L による広がり

同じ質量, 電荷を持つイオンが同じ条件で加速を受ければ同じ飛行時間で検出器に到達するので, イオンが生成されたタイミングが異なれば到達するタイミングも同様に異なる。イオンが生成されるタイミングのズレの幅はイオン化の継続時間によっており, レーザーによるイオン化の場合ではレーザーパルス幅 τ_L と考えてよい。レーザーによるイオン化では紫外領域 ($\lambda < 400 \text{ nm}$) のレーザーが用いられ, 特に短波長のエキシマレーザーでは $20 - 30 \text{ ns}$ 程度である。

- イオン化領域の大きさ w_L による広がり

イオン化領域は有限の幅を持っており, 図 3.24 (a) のように電極 1 側でイオン化された場合と電極 2 側でイオン化された場合では電極 2 に近い方が電位が高いため, 一段目のギャップで得るエネルギーは大きくなる。仮に, 電極が一段のみしかなかった場合, 加速によって得られたエネルギーはイオン化された位置によって異なっており, ギャップを抜けた後のイオンの速度に差が生じる。距離 D の自由空間を飛行する速度が異なるために検出器に到達する時刻に差が生じて信号の時間幅が広がってしまう。この広がりにはイオン化領域の大きさ, つまりイオン化レーザーのスポット幅 w_L が大きくなるほど大きくなる。しかし, 後に議論するように二段階のギャップの間隔 s , l および電位差 V_1 , V_2 の調整によってこの広がりには相殺することができる。

- 初速度広がり (エネルギー広がり)

クラスターがイオン化された時点で初速度を持っている場合にも時間差が生じる。例えば, 図 3.24 (b) のように電極 1 の側へある初速度を持ったイオンは電場による力を受けて折り返した後にギャップを出ていく。そのため電極 2 の側へ同様の初速度を持っていたイオンに比べてちょうど折り返した分だけ遅れることになる。一般に, クラスタービームが持つ初速度の広がりにはクラスタービームの温度 T によっており, 質量 M のクラスターの場合, $(8k_B T / \pi M)^{1/2}$ であり, 運動エネルギーで表せばクラスターの質量にかかわらず $\sim k_B T$ である。本研究で行っているように, 多重のアップチャーによって平行化されて取り出されたクラスタービームではビーム進行方向に対して垂直な方向の速度は小さく, 垂直加速型の TOFMS ではこの広がりには大きくはない。実際に, アップチャーを通した時に許される最大のビームの発散角は 1.2° 以下であるため, クラスタービームの速度が 1500 m/s 程度であるとすれば垂直方向の速度差は最大で 20 m/s ほどである。電極 1 と電極 2 の間隔を 10 mm , 電位差を 2 kV とすれば折り返しにかかる時間は 3 ns 程度である。この議論から分かるように初速度広がり（初速度広がり）の大きさは一段目の加速ギャップ中の電場の強さに依ってお

り, V_1/s をある程度大きく取っておけば問題とならない。現実的な問題としては, 電界強度が強くなると放電現象が生じやすく, 特にギャップに高強度の中性ビームが存在する状況でイオン化を行うと, イオン化がトリガーとなり放電が発生する。放電で生成されたイオンが計測を大きく乱すため, 電界強度 V_1/s には限界がある。

- クラスターの同位体組成比による質量広がり

シリコンには原子量 28, 29, 30 の同位体が存在している。 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の存在比率はそれぞれ 92.2%, 4.7%, 3.1% となっている。サイズ N のクラスターでは質量 $28N\text{ u}$ から $30N\text{ u}$ までの質量を持ち得ることになる。サイズ N のクラスターがそれぞれ l, m, n 個の ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si によって構成される確率 $P(l, m, n)$ は ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の存在比率 p_1, p_2, p_3 を用いて

$$P(l, m, n) = \frac{N!}{l!m!n!} p_1^l p_2^m p_3^n \quad (3.13)$$

と表せる。サイズ 50 以下のクラスターで各質量のクラスターがどのような比率で存在するかを計算したのが図 3.25 である。サイズ 50 のシリコンクラスターでは半値全幅は 6 u 程度であり, 時間幅に換算すると 34 ns 程度となる。同位体比率の高いクラスターの観察において組成比による質量広がり大きな障害になることがわかる。

- 検出装置の応答速度による広がり

一般に, 微量のイオンを検出する TOF 計測ではイオンを一つの電子に変換して, 生成された電子を $\sim 10^7$ に増倍することで高感度の検出を行う。電子増倍過程において生成された電子集団には幅が存在するため, 他の要因に比べれば小さいな

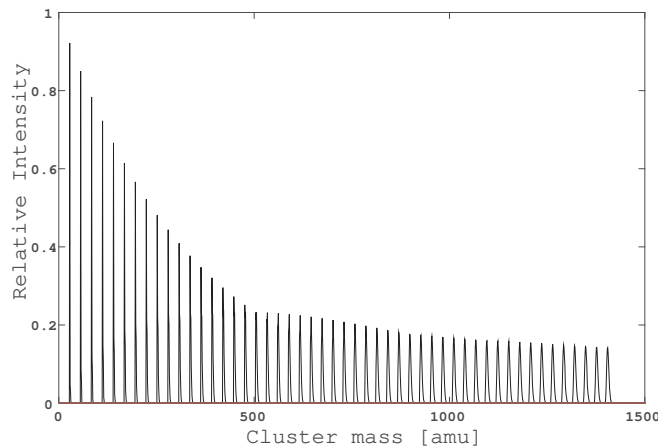


図 3.25: 同位体組成比によるクラスターの質量分布広がり。サイズごとに和をとると 1 となるように規格化されている。

がら、パルスを広げる要因となる。本研究で検出器として使用した Microchannel Plate(Hamamatsu, F4655-12) によって生成される信号のパルス幅は 750 ps 程度である。また、信号を観察する際に用いたオシロスコープは 300 MHz の応答速度であるためパルス幅は 3 ns 以下にはならない。

以上で考慮した要因の広がりガウシアンであると仮定するとそれぞれの要因の広がり²の2乗平方和によって全体の時間幅の広がり²を評価でき、約 40 ns となる。サイズ 50 における飛行時間差 160 ns に比べて十分に小さく分離が可能であることが分かる。

次に、二段階ギャップの間隔 s , l および電位差 V_1 , V_2 を決定する。クラスターイオンのサイズ分離は加速電圧が小さくても可能であるが、検出器であるマイクロチャンネルプレート (MCP) の感度の観点からできる限り高い電圧を用いたほうがよい。図 3.26 に R. Liu らによって計測された MCP の検出効率の加速電圧依存性を示す [91]。MCP の検出効率は理想的な状況下で 80 % 程度であるが、MCP の検出効率はイオン速度に依存するため、同じ加速電圧であってもより質量が大きな分子イオンほどイオン速度が低下して検出感度が下がってしまう。我々の興味のあるクラスターは質量数 1000 以上で十分な検出感度 ($> 50\%$) を得るためには 20 kV 程度の加速電圧が求められる。そこで、全印加電圧 ($V_1 + V_2$) を 20 kV とした。間隔 l に対するイオン化領域の大きさによる広がり²の依存性を調べるために Si^+ の飛行時間について考えて、 l に関してはイオン化領域の大きさによる広がり²がなくなるように調整する。一段目のギャップの間隔 s については、電場 (V_1/s) が大きくなるように小さくする方がよい。なぜならば直行加速型 TOFMS の場合、イオンの x 方向の初速度のためにビームの軌道が中心軸から逸れて、ビームのロスの原因となるが、一段目のギャップの電場が大きければ、素早く z 方向に加速されるためギャップを抜けた位置での中心軸からのズレは小さくなる。後述するように、イオンの軌道を補正するためにアインツェルレンズを導入するが、軌道の中心軸からのズレが小さい方が収差が

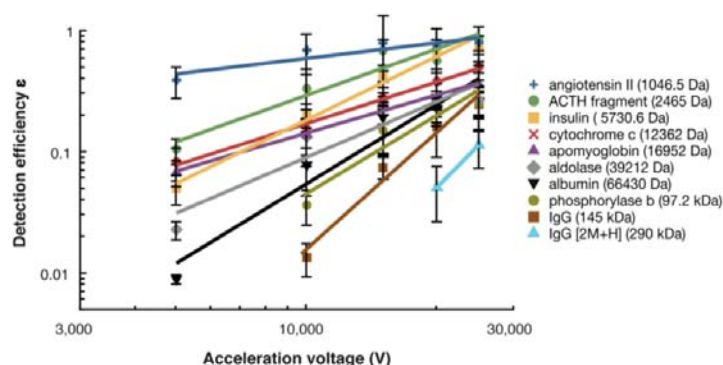


図 3.26: R. Liu らによって計測された質量の大きな分子 (> 1000) に対する MCP 検出効率のイオン加速電圧依存性 [91].

小さく、収束を得やすい。スキマー系を通過するクラスタービームの広がり角は最大で 1.2° であり一段目のスキマーの先端から TOF 電極までの距離が 530 mm 程度であるため、TOF 電極付近でのクラスタービームの幅は 6 mm 程度となる。ビームが一段目のギャップ電極に直接衝突しないようにギャップ幅 s を 10 mm に固定する。TOF 系の全長 D に関しては使用する真空チャンバーの制限から長さ 0.91 m を仮定する。

図 3.27 (a) は二段目のギャップ間隔 l を 34 mm と固定した時に V_2 に対するイオンの飛行時間をプロットしたものである。ここで、 Δ はギャップ中心を基準としたイオンの生成位置である。 Δ が正の方向が z 軸の正の方向である。 V_2 が 18.4-18.5 kV のときに生成位置が異なってもほとんど飛行時間が変化しないことがわかる。 $V_2 \leq 18.4$ kV では、 V_1 が大きいため後方 ($\Delta \leq 0$) で生成されたイオンの方が前方 ($\Delta \geq 0$) で生成されたイオンよりも得られるポテンシャルエネルギーが高く、速度が大きいため後方のイオンが前方のイオンを追い越して先に到達するが、 $V_2 \geq 18.5$ kV では、 V_1 が小さいため、後方で生成されたイオンが前方のイオンに追いつくことができなくて飛行時間が長くなっている。 V_2 は 18.5 kV が最適な値であることがわかる。

この配置の元で質量スペクトルを計算したものを図 3.28 に示す。イオン化されるクラスターの質量分布は図 3.25 に示したものを仮定し、イオンはギャップ中心からの距離を z としたときに $\exp[-(z/w)^2]$ に比例して生成されるとする。幅 w はイオン化レーザーのスポット径の 2 mm としている。イオンの初速度を無視し、加速ギャップやアインツェルレンズのギャップ内部ではフリンジの影響のない均一な電位分布を仮定している。設計した TOFMS はサイズ 50 のクラスターまで分離できることが確認できた。

より高度な質量分析装置としてリフレクトロンが存在する。三段電極型の加速に加えてリフレクトロン配置を用いることにより、イオン化領域の大きさに由来する信号広がり

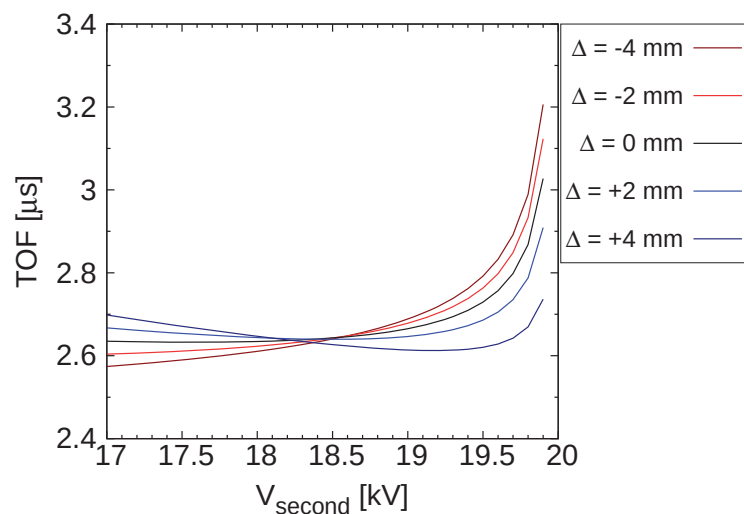


図 3.27: V_2 に対する Si^+ の飛行時間の依存性。

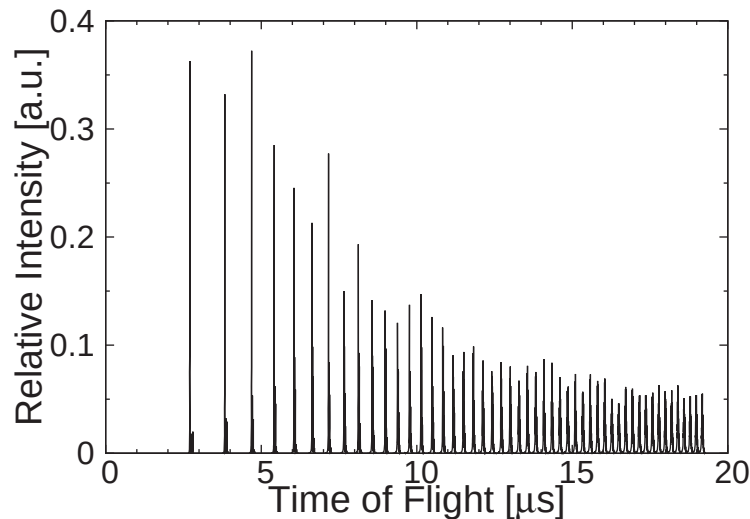


図 3.28: サイズ 50 までのクラスターにおいて予測される TOF 信号.

と初期速度広がりの方を打ち消すことができることが利点である。したがって、リフレクトロン方式はレーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-TOFMS) などのイオン速度広がり大きな対象を計測する際に効果を発揮する。一方、我々の実験装置では直交加速方式を用いることで計測対象イオンの初期速度広がりを十分に小さくすることができるため、より複雑な構造を持つリフレクトロンを採用する必要がないと判断した。

こうして、最適化された加速ギャップの配置は $s = 10 \text{ mm}$, $l = 34 \text{ mm}$, $V_1 = 1.5 \text{ kV}$, $V_2 = 18.5 \text{ kV}$ と決まった。電極の直径は全て 78 mm であり、イオンを電極の中心に空いた直径 30 mm の穴を通して加速する。メッシュ近傍での電場の歪みを小さくするために開口が小さく空隙率が大きなメッシュ ($\sim 88\%$) を張った。イオンが2つのメッシュを通過する確率は約 78% である。

直交加速型の TOFMS ではクラスターは TOF 系の軸に直交して入射する。クラスターの入射方向を x 軸とし、TOF 系の軸を z 軸とする。図 3.29 (a) は TOF 系において軸対称を仮定して計算した電位分布を表しており、図 3.30 (a) は直交加速した Si_{50}^+ の軌道である。イオン化領域内部の 9 点を初期位置として、各点でそれぞれ 500 m/s (赤線), 1000 m/s (青線), 2000 m/s (緑線) の初速を持つ 3 つのイオンの軌道を計算している。グラフの右端が MCP 位置であり、MCP の有効直径 14.5 mm の範囲に到達したイオンが信号として検出される。 x 軸方向の初速度のために直交加速後のクラスターの軌道は x 軸方向へ逸れてしまう。また、加速ギャップ中の電位形状は発散レンズとして働き、多くのイオンが MCP へは到達していない。

イオンの軌道を修正するために 1 段目の加速ギャップの中心から 235 mm の位置に内径 51 mm のアインツェルレンズを配置した。アインツェルレンズは電位の異なる筒状の電極を二つ並べたものであり、ギャップのフリンジ電場によって収束効果を生む。図 3.31

(a) によって加速する場合のアインツェルレンズが収束効果を生む原理を説明する。フリンジ電場はイオンに対して、ギャップ前半部では収束力を与え、ギャップ後半部では発散力を与える。一見すると収束力と発散力が相殺してレンズ効果は生まれないようだが、イオンは加速されるためギャップ後半部よりもギャップ前半部に長時間滞在する。イオンは収束力を受ける時間は発散力を受ける時間よりも長くなるため結果として収束効果となる。アインツェルレンズに印加する電圧を逆にした場合であっても収束、発散の効果が逆転する一方で加速、減速の関係も逆転するため、結局収束レンズとして働く。図 3.31 (b) のように 3 つの筒状電極を一行に設置し、両端の電極を等電位として中央の電極のみ異なる電位とすれば加速、減速を伴わないで収束効果を得ることができる。図 3.32 は加速ギャップ、アインツェルレンズ、検出部の配置を表している。両端の電極が接地し、中央の電極に電圧を印加する。

中央電極に印加する電位 V_{eintzel} を決定する。図 3.29(b) は $V_{\text{eintzel}} = +11.6 \text{ kV}$ のときの TOF 系の電位分布である。この電位分布を用いて軌道計算を行い、最も収束されるのは $V_{\text{eintzel}} = +11.6 \text{ kV}$ のときであることが分かった。図 3.30 (b), (c), (d) はそれぞれ

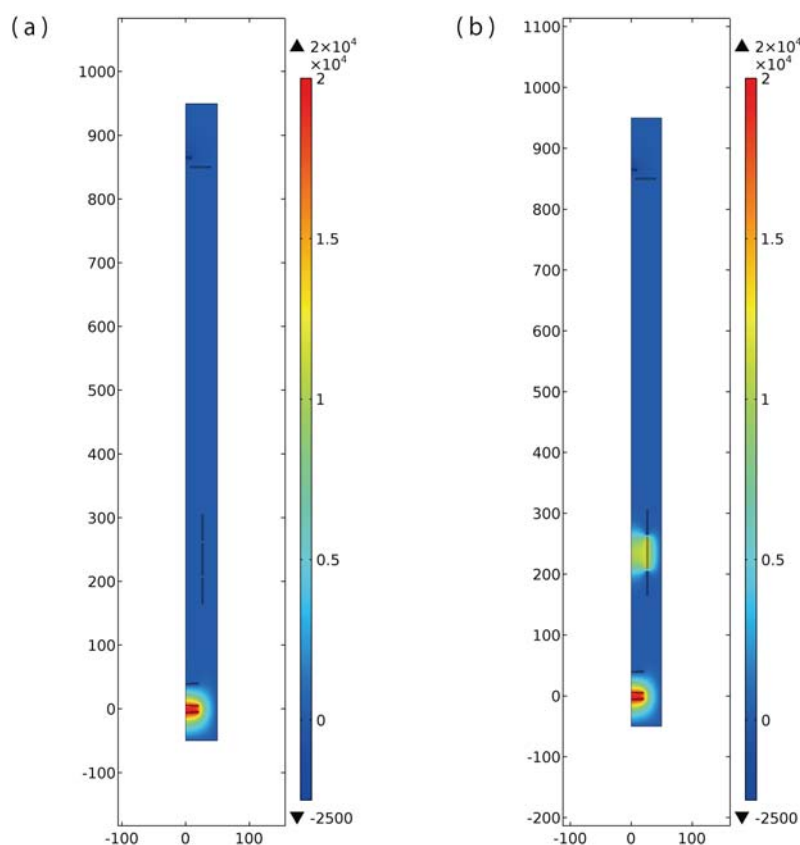


図 3.29: (a) アインツェルレンズがないときの電位分布。横軸は z 軸からの距離であり、縦軸は 1 段目のギャップの中心からの距離となっている。(b) アインツェルレンズの中央電極に $+11.6 \text{ kV}$ を印加したときの電位分布。

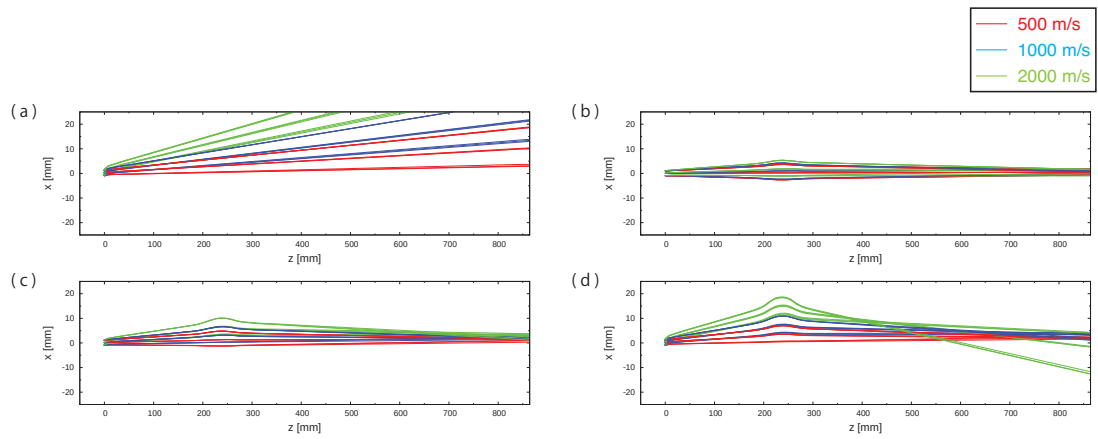


図 3.30: (a) アインツェルレンズがないときの Si_{50}^{+} の軌道。横軸は1段目のギャップの中心からの距離であり、縦軸は z 軸からの距離となっている。(b) アインツェルレンズの中央電極に+11.6 kV を印加したときの Si^{+} の軌道。(c) 中央電極に+11.6 kV を印加したときの Si_{10}^{+} の軌道。

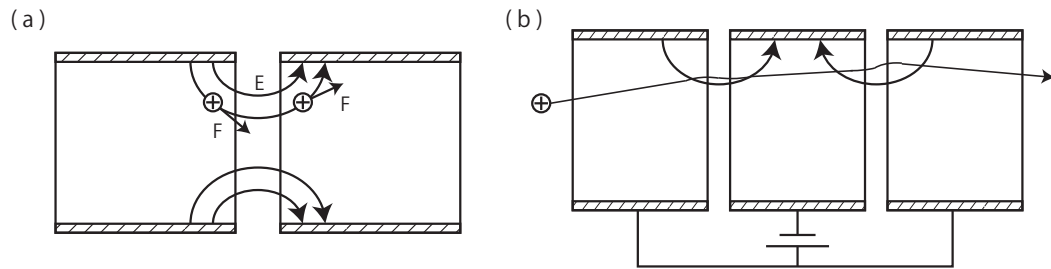


図 3.31: (a) アインツェルレンズ中の収束，発散力。(b) 3つの電極をもつアインツェルレンズの内部でのイオン軌道。

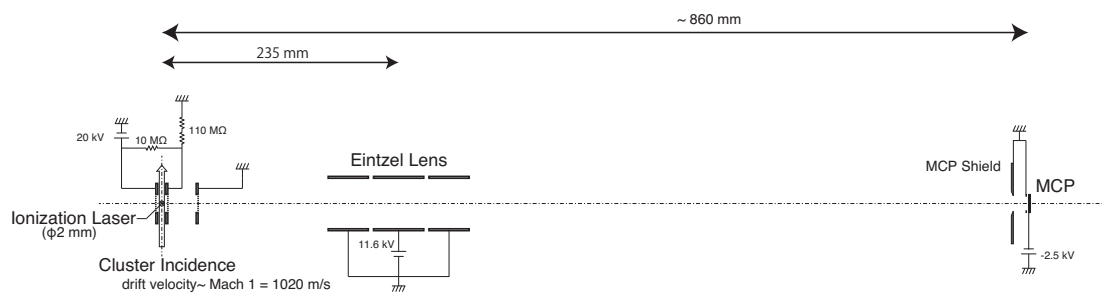


図 3.32: 設計した TOFMS の概略図。

$V_{\text{eintzel}} = +11.6 \text{ kV}$ のときの Si^{+} , Si_{10}^{+} , Si_{50}^{+} の軌道である。 Si^{+} および Si_{10}^{+} は MCP 上に収束されている。 Si_{50}^{+} では初速の大きなイオンの一部は MCP 上へ収束できていないものの、大部分を検出できることが分かる。より収束性をよくするためには、加速ギャップの電極形状を改良し発散を抑えたり、アインツェルレンズの形状、配置を改良すること

により収差を小さくしたりする必要がある。大きなクラスターにおいては後者が重要となる。

3.4.2 イオン化レーザー

本研究ではクラスタービームのイオン化の手法としてエキシマレーザーの照射を用いた。エキシマレーザー (Lambda Physik, COMPEX102) はガスを交換することでレーザー波長を変更することができ、KrF 混合ガスの放電により生じる 248 nm と ArF 混合ガスを用いた 193 nm を用いた。レーザー照射系として図 3.33 に示すような光学系を用いた。エキシマレーザーから出射したレーザーは、マスクによりレーザーの断面形状は $5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ となり、レーザー経路上に配置した 2 枚の平面石英ガラス基板を通った後にもう一枚のマスクにより $3 \times 1 \text{ mm}^2$ の断面形状となる。最後にシリンドリカルレンズを通った後にレーザー窓 (フッ化カルシウム) から真空チェンバー内に導入されてクラスタービームと交差する。クラスタービームと交差したレーザーは反対のレーザー窓から抜けるようにしている。エキシマレーザーの出力は放電電圧によって変更が可能であり、KrF モードの出力は 30-120 mJ/pulse, ArF モードにおける出力は 40-50 mJ/pulse である。特に ArF モードでは放電電圧によるレーザーの出力調整が困難である。そこで 2 枚の石英ガラス基板をレーザーの減衰器として用い、レーザー照射強度を調整可能にした。図 3.34 は石英基板における ArF レーザーの反射・透過率である。基板に対して偏向面が 45 度に傾いているため透過率は p 偏向と s 偏向の中間の値 (図 3.34 の Mix) となる。2 枚の石英基板を用いることで 2 桁の照射強度変更が可能であり、また、基板を同角度反対方向に回転させること

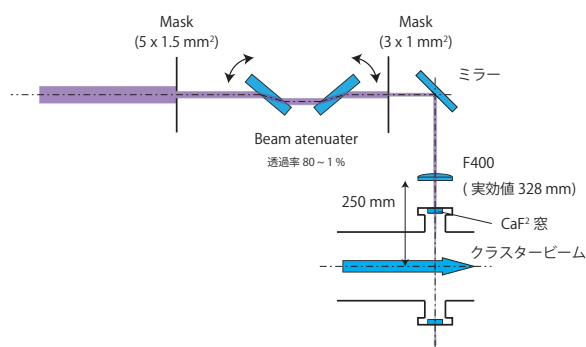


図 3.33: イオン化レーザー照射系。

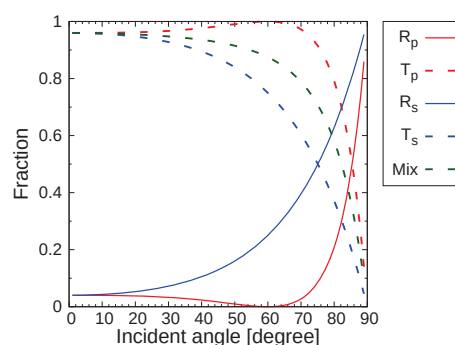


図 3.34: 石英基板表面における ArF レーザーの反射・透過率。ここで添え字の p と s はそれぞれ p 偏向と s 偏向で基板に入射したときの値である。

によって屈折によるビーム軸の並進移動を相殺しビーム経路が移動しないようにしている。クラスタービームとイオン化レーザーは図 3.35 のような配置で交差する。シリンドリカルレンズの焦点距離は 400 mm であるが、短波長の光に対しては石英の屈折率が大きく変化するため KrF レーザー (248 nm) に対しては ~ 361 mm, ArF レーザー (193 nm) に対しては ~ 328 mm のレンズとして働く。イオン化レーザーの収束位置とクラスタービームの軸との距離 (offset) は 80 mm ほどとなっており、幾何学的な配置からクラスタービームとの交差位置におけるレーザー強度を見積もっている。クラスタービームの直径はおおよそ 5 mm であるためイオン化領域の体積は $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ である。

図 3.36(a) はフォトダイオード (HAMAMATSU, S1722) を用いて観察したレーザー強度の時間プロファイル及びレーザー照射直後に MCP で観察される信号である。MCP で見られる信号はフォトダイオードで観察される信号よりもパルス幅が広く立ち上がりに遅れがある。パルス幅の広がりとは若干であり、MCP が飽和した際に生じる波形の鈍りとは異なると思われる。パルス立ち上がりの遅れはレーザーの伝播時間で説明できる。フォトダイオードはレーザー出射口の直後に設置されているのに対して、チェンバー内部に設置された MCP までは 4 m ほどの距離がある。レーザーは光速 ($\sim 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) で伝播するため約 10 ns の時間差が生じる。MCP で検出される信号はレーザー光の一部がチェンバ内で散乱されて生じていると考えられるが図 3.36(b) に示すように MCP の信号は粒子の存在度に依存しないため、粒子によるレーザー光の散乱ではない。したがって MCP で取得された信号のパルス幅が長くなるのは入射窓で散乱されたレーザー光がチェンバ壁面で多重反射して MCP に到達するためと考えられる。イオン化レーザーによりイオンが生成される時刻と MCP にレーザーの散乱光が到達する時刻の差はイオンが TOF 系を飛行する時間に比べて十分に短時間であるため、MCP で観測された散乱光の信号は質量解析の際に時刻原点として用いることができる。

3.4.3 低分子イオンの除去のための偏向電極の設計

クラスターの観察において、強度の大きな低質量の分子の存在は小さな信号強度しか持たないクラスターの観察の障害となる。図 3.37(a) はオシロスコープの電圧レンジを 1 V とした時の波形であり、波高が 500 mV 程度の低質量のイオンが見えている。(b) は同じ信号の mV 程度の信号を拡大してみた波形である。ただし、一方は 1 V のレンジのままでみており、もう一方は電圧レンジを信号強度に合わせて 10 mV まで小さくした波形である。1 V のレンジの時には微弱ながらもクラスターの信号が見えているが、10 mV のレンジの時には強度の大きな低質量のイオンが入射した直後に波形が振動し振り切れてしまっている。これは 10 mV のレンジで 500 mV の強い信号を取り込んでしまったためであり、オシロスコープ内部の微弱な信号を増幅するアンプが飽和してしまうからである。微弱なクラスターの信号を観察するには、電圧レンジを低分子の信号強度に合わせる必要があ

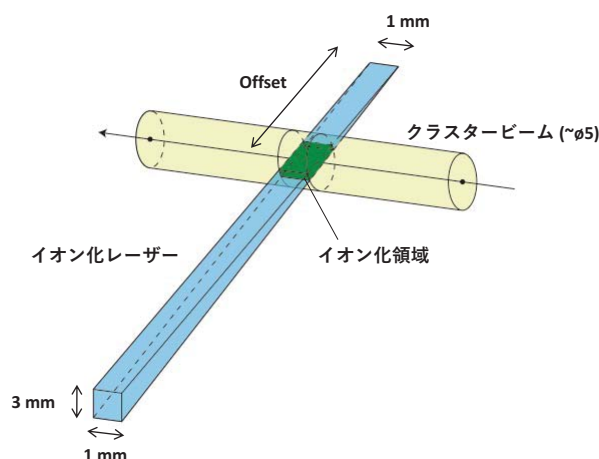


図 3.35: イオン化レーザーとクラスタービームの交差点。

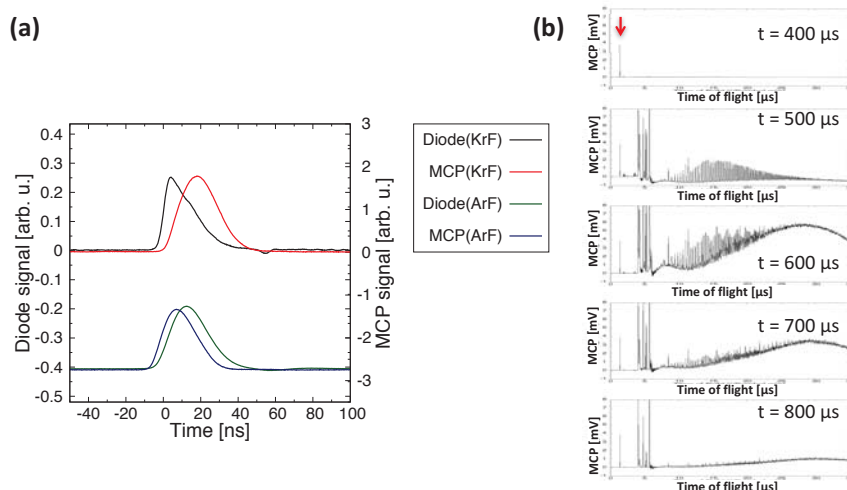


図 3.36: (a) フォトダイオードと MCP で観察されたエキシマレーザーの散乱光。 (b) MCP の信号。赤い矢印で示されているのがレーザーの散乱光の信号である。

り、微弱なクラスターの信号の S/N 比は極めて悪くなる。微弱なクラスターの信号を良い S/N 比で観察するためには大きな信号強度を持つ低質量のイオンを除去して、電圧レンジを小さな値にして観察すべきである。低質量イオンを除去するために加速ギャップの直後に長さ 4 cm のイオン偏向用の対向電極を取り付けた。小さな質量を持つイオンは慣性が小さいため大きく偏向を受け、大きな質量を持つイオンほど大きな慣性を持つため偏向は小さくなり、質量ごとにビームを大雑把に振り分けることができる。

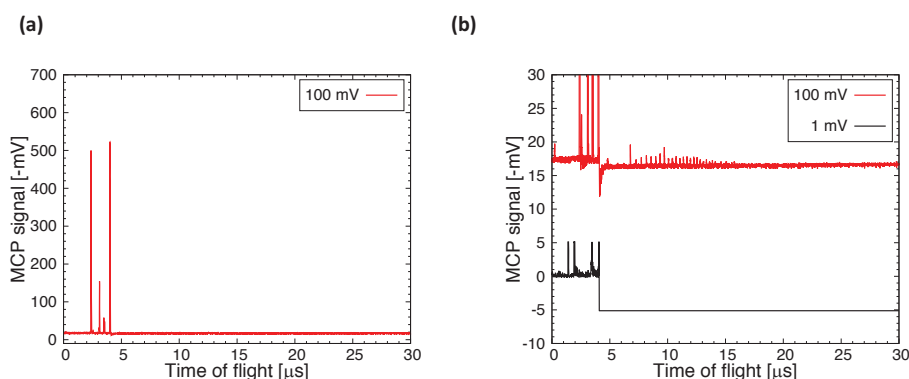


図 3.37: (a) オシロスコープの電圧レンジを 1 V とした時の波形. (b) 電圧レンジを 1 V とした時と 10 mV とした時の比較.

低質量のイオンを取り除き、重いクラスターのロスがないような適切な印加電圧を決定するために軌道計算を行った. 加速ギャップに入射したクラスタービームの入射方向を x 軸方向として, TOF 系の軸方向を z 軸方向とすると, クラスタービームは x 軸方向に速度を持って入射するため, イオンが持つ初期速度も考慮しなければならない. クラスタービームの速度は, 以前の観測により 1500 km/s 程度であることを確認しているの, イオンには x 軸方向に 1500 km/s の初期速度をもたせている. 図 3.38 は対向電極に 500 V の電圧を印加した時のシリコン原子イオンの軌道である. 検出器の有効直径は 18 mm であるため軌道は検出器から逸れている. 各サイズのイオンが検出器の有効径内に到達する割合を知るために, 図 3.39 のように検出器上への到達地点をプロットした. 初期条件として加速ギャップの中心 ($x = 0$, $z = 0$) を中心とする直径 5 mm の球の内部に 1000 個のイオンを均一に配置している. グラフ上の円は検出器の有効直径であり, 範囲内に到達したイオンの割合はシリコン原子イオンでは 16 % 程度であるが, サイズ 10 からサイズ 200 までのクラスターイオンではすべてのイオンが検出器上に到達している. 500 V の印加電圧においてイオンの検出効率を評価するために, 750 m/s から 2500 m/s の初速度を持つアルミニウムクラスターイオンが検出器に到達する割合 (生存率) を計算した (図 3.40). 低速のイオンは偏向電圧により大きな偏向を受けるため, 検出器から軌道が逸れてしまう. 一方, 高速のイオンは偏向電圧による軌道の補正が十分ではないためやはり検出器から軌道が逸れる. 本研究で特に注目しているサイズ 50-100 程度のクラスターイオンについては初速度が 750-2500 m/s の成分が検出可能となる. 第 5 章の粒子速度計測において説明するようにクラスターの初速度はこの範囲に収まるため印加電圧 (500 V) を印加することで低質量のイオンが振り分けられる. 図 3.41 に示すように実験によって偏向電場に対する TOF 信号の変化を確認した. 400-550 V では信号強度はほとんど変化しないが 600 V 以上では特に小さなクラスターの信号強度は小さくなっている. 低質量イオンの信号強度

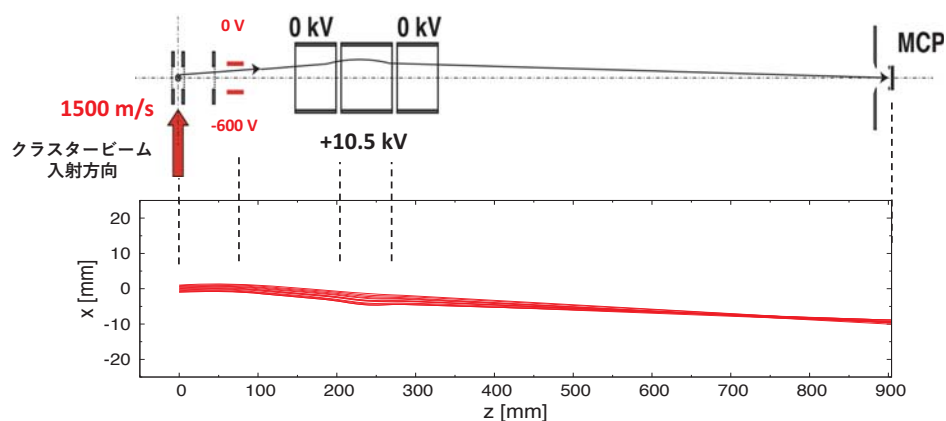


図 3.38: 偏向電場を導入された場合のシリコン原子イオン Si^+ の軌道. (印加電圧: 500 V, イオン初速度: 1500 m/s)

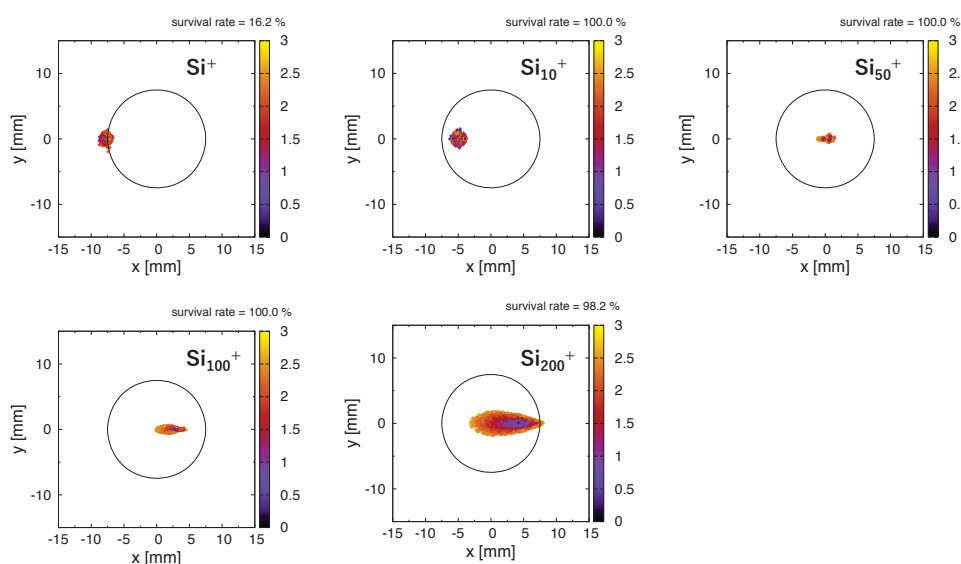


図 3.39: 偏向電場が導入された場合の各サイズのイオンが検出器上に作るスポット. (印加電圧: 500 V, イオン初速度: 1500m/s)

は 500 V で十分に低減できているため、クラスターの信号は 500 V の偏向電圧が本研究に適している。

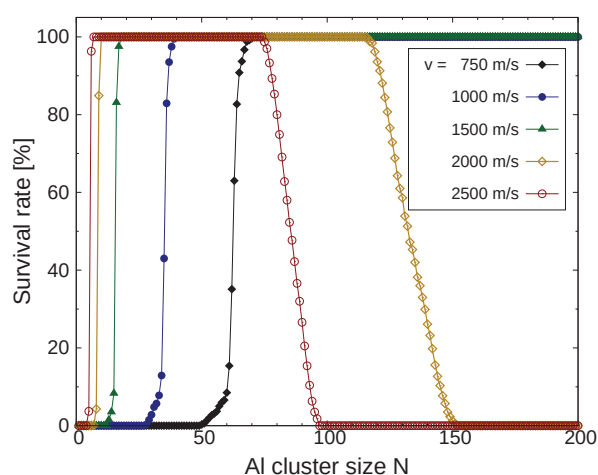


図 3.40: クラスターイオンの生存率. (印加電圧 500 V, イオン初速度: 750-2500 m/s)

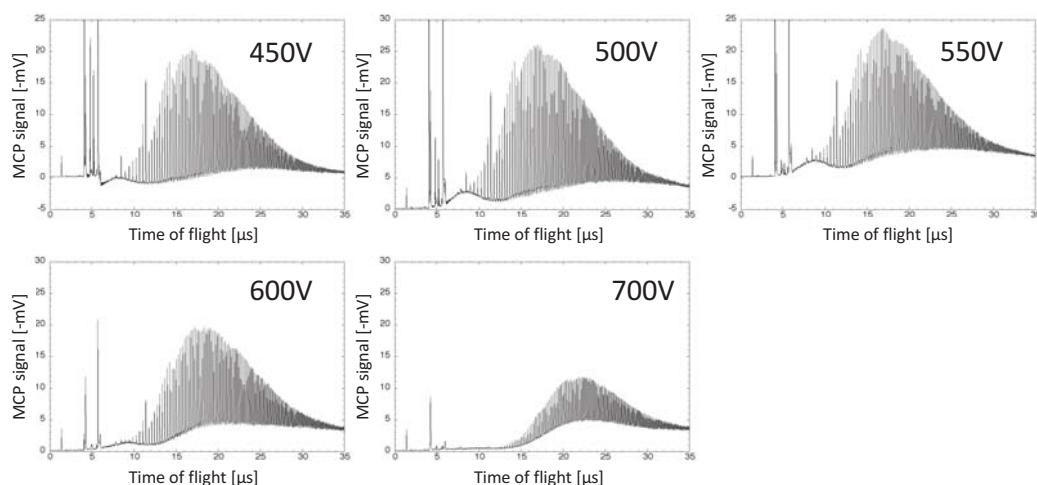


図 3.41: 偏向電場依存性. (0.9 MPa, $\tau=440 \mu\text{s}$, KrF:40 mJ/pulse)

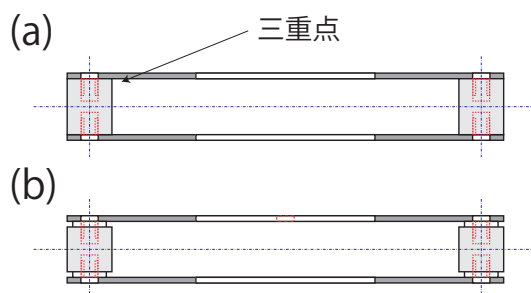


図 3.42: (a) 縁面放電対策なし. (b) 放電対策後

3.4.4 放電対策

加速ギャップへは全体で 20 kV の高電圧を印加するため放電への対策が必要となる. 放電が生じた際に, 放電が持続しないように, 高電圧電源との間に高抵抗 (100 M Ω) を取り

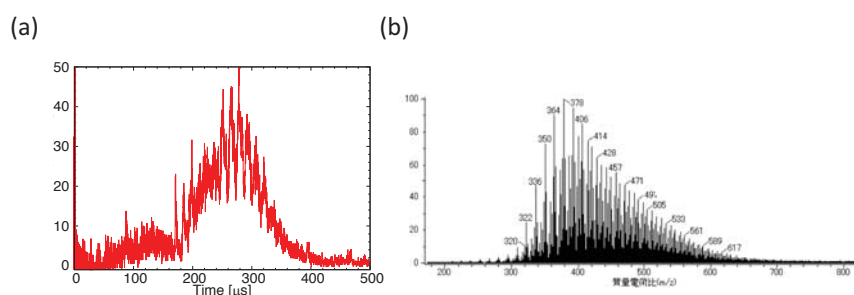


図 3.43: (a)TOF チェンバ内の残留ガス, (b) ロータリーポンプオイルの質量スペクトル (<https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/ms/mstips098e.pdf>).

付けている。絶縁体としては樹脂材料を用いており、耐圧は十分であるが、図 3.42(a) のような構造で電極間の絶縁を行っていたため縁面放電が問題となった。縁面放電は、真空、金属、絶縁体の 3 つが接している三重点からは電子放出が生じやすく、電子が電場により加速されながら絶縁体表面を叩くことで二次電子を放出させ、さらにそれらの二次電子が同様の過程で二次電子を生み出すことで増幅して放電に発展する。縁面放電を防ぐためには、三重点から放出された電子が連続して絶縁体表面を叩かないように絶縁体形状を工夫する必要がある。図 3.42(b) のように電極間の絶縁体に 1 mm のくびれをつけたところ縁面放電は生じなくなった。三重点から放出された電子は 1 mm 程度進んだ後にくびれ部分で停止するため連続した二次電子の叩き出しが防げたためである。

3.4.5 残留分子の除去

TOF チェンバーでは $\sim 10^{-5}$ Pa の真空度が得られていたが TOF 計測では図 3.43(a) のような残留分子のピークが見られた。質量数 14 おきに大きなピークが生じており、炭化水素 $(CH)_n$ のピークであることがわかる。質量数ではからに分布しており (図 3.43(b)) と酷似していることからロータリーポンプのオイル由来の成分であると予測される。これらのピークは信号強度の小さなクラスターの観察を妨害するため除去する必要があった。残留分子を除去するために以下の項目について対策を行った。

- ポンプからのオイル蒸気の逆流

残留ガスのピークがオイルと酷似しているため最初に使用していたロータリーポンプからのオイル蒸気の逆流が生じていると推測された。チェンバーの壁面および電極などの表面をエタノールで拭き取り清掃したのちに、ロータリーポンプをオイルフリーポンプ (Kashiyama, NeoDry15E) に取り替えた。また、ターボ分子ポンプ (SEIKO SEIKI, stp-h301c) もオイルフリーの磁気浮上型のものを用いている。図

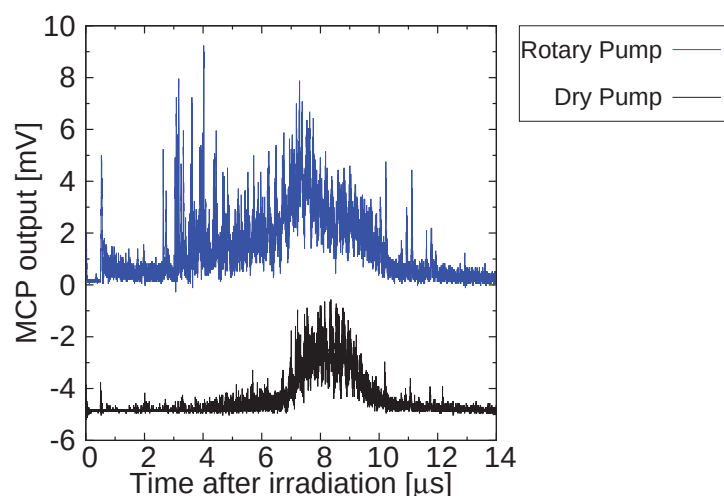


図 3.44: TMP の補助ポンプをロータリーポンプからドライポンプに交換したことによる残留ガスの低減.

3.44 は TMP の補助ポンプとしてロータリーポンプとオイルフリーポンプを用いた場合の TOF 信号の違いである. オイルフリーポンプを用いることで質量の小さな信号が低減されていることがわかる. しかしながら, クラスター信号の観察において障害となる大きな分子の信号は低減することはできなかった.

- ベーキング

本装置では絶縁材料としてプラスチックを用いたが, ベーキングのために 100 度程度まで上げる必要があるため耐熱の低いデルリン製 (100 度前後) から耐熱が高い PEEK 樹脂 (200 度以上) を用いたものに作り替えた. ベーキングのためにバンドヒーターをチェンバー全体に均等に巻き (5 cm 程度の間隔), チェンバー全体が加熱されるようにその上からアルミニウム箔で覆った. 水分子を排気するためには少なくとも 100 度以上の加熱が必要であるが, MCP の耐熱が 80 度程度であったため MCP 周辺の温度が 80 度を超えないように注意してベーキングを行った. ベーキング中のチェンバー圧力の変化および残留ガスの変化を図 3.45 に示す. チェンバー表面の温度が上がるにつれて真空度も悪化し, 残留ガスの TOF 信号の強度も大きくなった. 1 日以上ベーキングを行ったが, 真空度の改善は見られなかったので加熱を終了した. 最終的にベーキングにより 6×10^{-5} Pa まで改善された. しかしながら, TOF 信号から質量の大きな残留分子は減らなかった (図 3.45(c)). ベーキングにより改善されなかったことから, チェンバ壁面以外に残留分子の放出源があると推測された.

- ケーブルの交換

閉じた構造が存在するとそこにガスが残留しやすくなり, ベーキングによるガスの

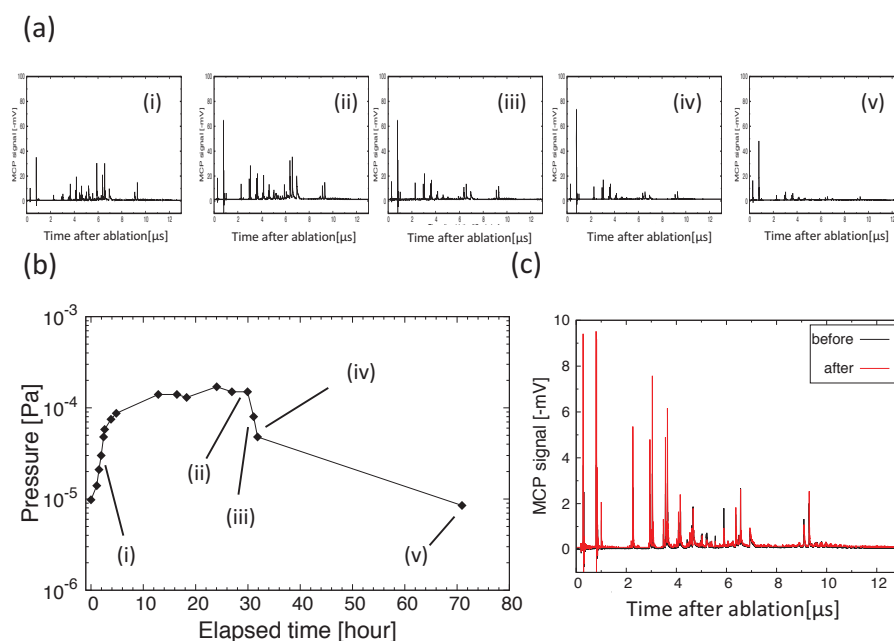


図 3.45: (a) ベーキング中の残留ガス. (b) ベーキング中の圧力の時間変化. (c) ベーキング前後の残留ガスの変化.

排出も遅くなると考えた. ネジ部には残留ガスが生じやすい, 貫通穴付きのネジやガス抜き穴を設けることで残留ガスが溜まる構造を排除した. また, 高電圧の配電のために高耐圧 (30 kV) の絶縁被覆付き (シリコン製) のケーブルを使用していたが, シリコン被覆と導線の間には空間が存在し, 吸着分子が溜まりやすい構造だと推測した. 加速ギャップ, アインツェルレンズ, MCP の高電圧配線には被覆のない導線を用いた. 電極が密集して, 配線が接触する可能性がある箇所では導線ではなく頑丈な構造により配線して, 配線同士および壁面との接触が生じないようにした. また, MCP の信号ケーブルには被覆と導線との間に隙間が存在しないカプトンケーブルを用いた. 再度, ベーキングを行ったところ TOF チェンバーの真空度は大幅に改善し, 最終的に 6×10^{-7} Pa まで到達した.

図 3.46 は上記の改善を行う前後の質量スペクトルの変化である. 質量 100-400 u の残留分子はほとんど排除することができており, 質量 50-100 の分子も低減されている. 残留ガスの低減によりクラスターの信号観察において S/N 比を大幅に向上することができた.

3.4.6 同期・計測系

TOF 計測ではアブレーションレーザーとイオン化レーザーを同期する必要がある. 特に, 高圧バッファガスを用いる実験では, パルスバルブとの同期も必要となる. 図 3.47 は

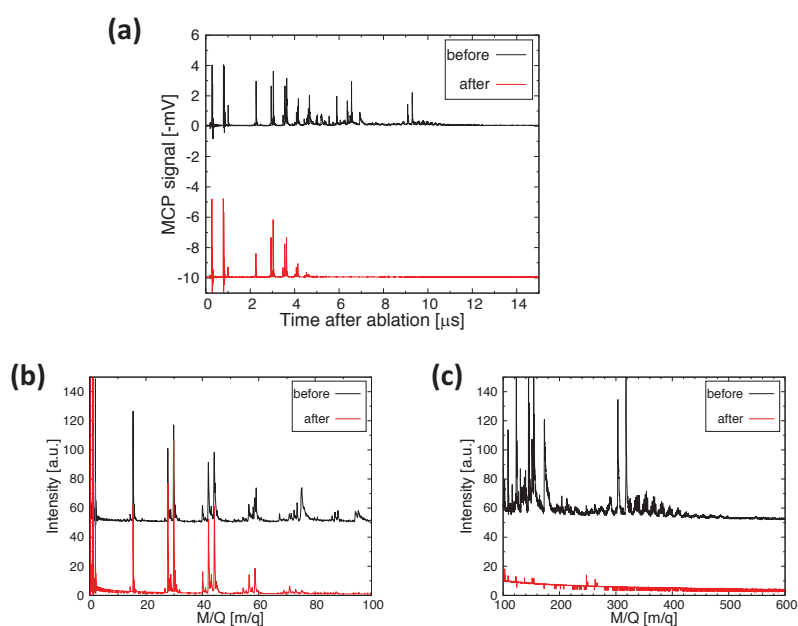


図 3.46: (a) 改善前後の TOF 信号. (b) 質量スペクトル (≤ 100). (c) 質量スペクトル (≥ 100).

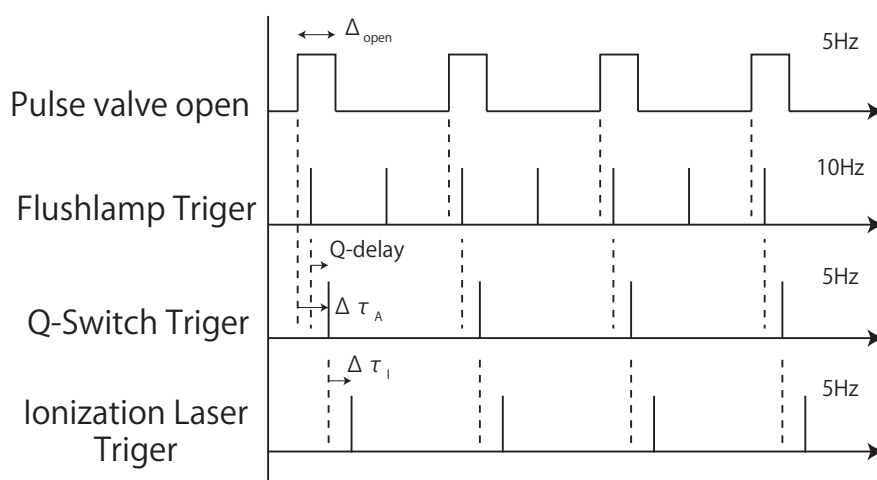


図 3.47: 同期系のタイムチャート.

パルスバルブの動作，YAG レーザーの照射，エキシマレーザー（イオン化レーザー）の動作タイミングの関係を表す． Δ_{open} はパルスバルブの開放時間で，実験では 1.5 ms と設定している．滞留室の内部の流れが定常になるのに必要な時間であり，バルブが開放されてから Δ_A 遅れて YAG レーザーが照射される． Δ_A を 500 μs としている．Q-delay はフラッシュランプと Q スイッチの時間間隔であるため，フラッシュランプのトリガーのタイミ

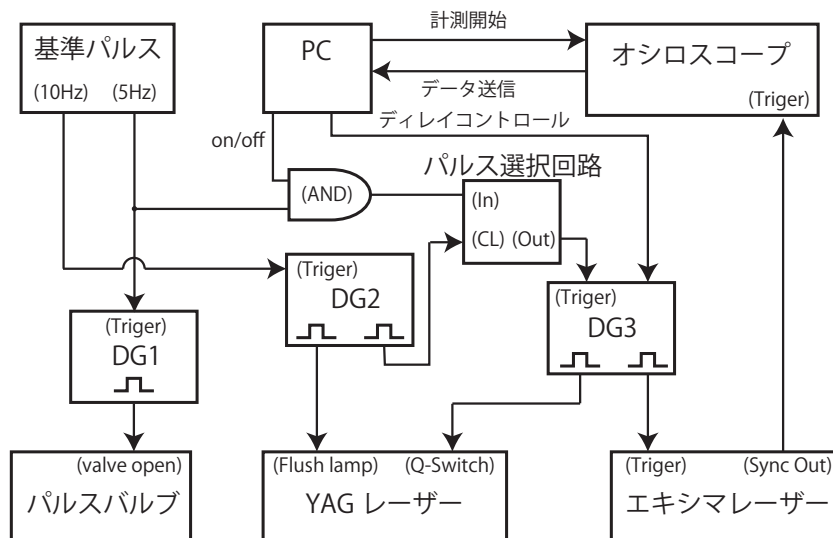


図 3.48: 同期系のダイアグラム.

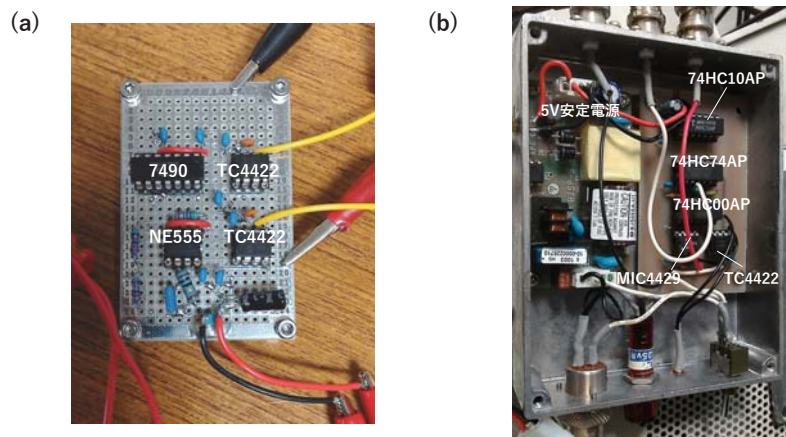


図 3.49: (a)10 Hz と 5 Hz の基準パルス生成回路. (b) パルス選択回路.

ングはレーザー照射のタイミングから逆算する必要がある。アブレーションレーザーの照射からエキシマレーザー照射の間隔を Δt とする。レーザー照射は 5 Hz もしくはさらに低い周波数で発振を行いたいだが、使用した YAG レーザーは 10 Hz における安定動作を前提に設計されているためフラッシュランプを 10 Hz で入力し、Q スイッチトリガーの周波数を減らして入力する必要があった。実際に図 3.47 のような動作を行うために図 3.48 の同期系のようなディレイパルスジェネレーター 1(Bercley Nucleonic Corp., MODEL500) とディレイパルスジェネレーター 2,3(Stanford research, DG535) 及び自作のロジック回路によるタイミング同期を行った。また、計測をスムーズに行うために Labview のプログ

ラムを作成し、PCからディレイジェネレーターの設定、オシロスコープとの通信、同期系の制御を行った。基準パルスを生成するために発振回路 (NE555) と 10 進数カウンター回路 (7490) を用いて 10 Hz の矩形波 (パルス幅 $10\mu\text{s}$) とそのうちの 2^n 個のうち 1 つのパルスを選んで出力する回路を製作した (図 3.49(a))。 $n = 1$ の場合、5 Hz の基準信号となる。フラッシュランプと Q スイッチをそれぞれのパルスを用いて同期することで、レーザーの出力の安定を保ったまま、周波数を変更することができる。5 Hz の信号をディレイパルスジェネレーター 1 に入力して幅 Δ_{open} の信号を生成し、パルスバルブ駆動電源へのトリガー信号とする。パルスバルブはトリガー信号の時間幅の間だけ開放される。一方で 10 Hz の信号をディレイパルスジェネレーター 2 へ入力して、適当な遅延 ($\Delta_A - \text{Q-delay}$) を与えた信号を YAG レーザーのフラッシュランプトリガーとする。DG535 には出力が 2 系統あり、フラッシュランプのトリガーに対して Q スイッチディレイ分遅れた信号を生成する。つまり、バルブオープンに対して、 Δ_A 遅れた信号である。この信号をクロック信号として、パルス選択回路に入力し、一方で 5 Hz の信号をパルス選択回路の IN 入力への信号として入力する。パルス選択回路は NAND 回路 (74HC10AP, 74HC00AP) とフリップフロップ回路 (74HC74AP) よりなっており、IN へパルスの一つ入力するたびに、その直後のクロック信号 (CL) のパルスの一つだけ選んで (OUT) から出力する。パルス選択回路に入力される 10 Hz の CL は IN へ入力される 5 Hz の基準信号に対して、 Δ_A 遅れているため、OUT からは Δ_A 遅れた 5 Hz の信号が出力することになる。この信号をディレイパルスジェネレーター 3 に入力して、ディレイパルスジェネレーター 3 の一方の出力は遅延を与えずにそのまま YAG レーザーの Q スイッチトリガーとして入力し、もう一方は遅延 Δ_I を与えて、エキシマレーザーのトリガーシグナルとする。こうして、図 3.47 の動作が達成された。

3.5 粒子速度計測装置

TOFMS によって計測している粒子がどのような速度で飛来しているかを調べるために、粒子速度計測装置を製作した (図 3.50)。計測系は TOFMS が設置されている分析系チェンバ内に配置されており、検出器であるチャネルトロン (PHOTONIS, MAGNUM 5900) はクラスタービームと同軸上に設置されている。イオン化には TOFMS において用いたものと同様の ArF レーザー (LAMBDA PHYSIK, COMPEX 102) を TOFMS の加速ギャップの中心に照射しており、加速ギャップへ電圧を印加していないため生成されたイオンは自身が持つ速度で直進運動を続ける。中性粒子がイオン化されてからチャネルトロンへ到達するまでにかかった時間を計測することにより、粒子速度を得ることができる。検出器にはチャネルトロンを用いている。チャネルトロンには -3kV を印加しておりゲインは 10^8 程度となる。

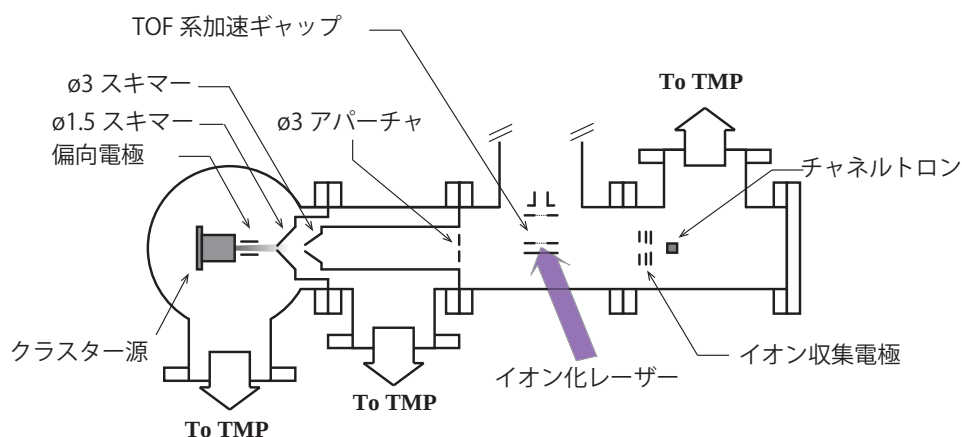


図 3.50: 粒子速度計測における実験配置.

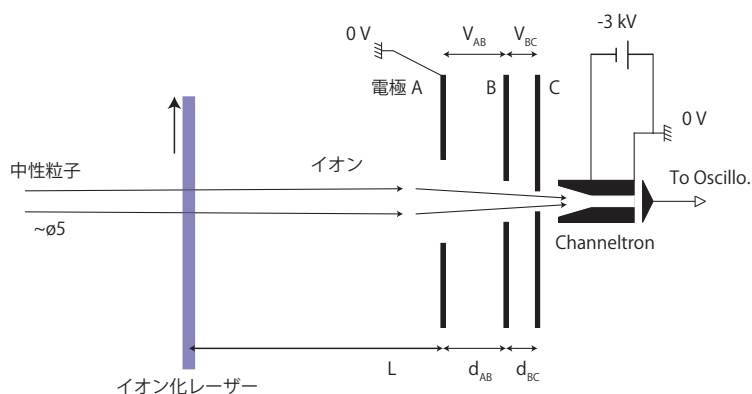


図 3.51: イオン収集電極系の配置図.

チャンネルトロンのイオン検出面は小さいため ($< \phi 2$), イオンを検出面に誘導する必要がある. 図 3.51 はイオンを検出面に誘導するための収集電極の配置図である. 開口のある三段電極が作るフリンジ場により平行に入射したイオンビームをチャンネルトロンの中心部へ収束させる. 三段の電極をビーム入射方向から見て手前から順にそれぞれ電極 A, B, C と呼ぶこととする. 3つの電極はすべて外径が 60 mm, 厚みが 0.5 mm となっている. 電極 A は接地されており, 電極 A と電極 B, 電極 B と電極 C の間の電位差をそれぞれ V_{AB} , V_{BC} とする. また, 電極 A と電極 B, 電極 B と電極 C の間の距離を d_{AB} , d_{BC} とする. 実際に作成した収集電極の電極形状, 配置や印加電圧を表 3.1 にまとめた. これらの配置における電位分布を COMSOL Multiphysics を用いて計算した. 図 3.52 はイオン収集電極周辺の等電位線をプロットしたものである. 電極周辺の等電位線が曲がっており電場は等電位線に直交する. 電場は中心軸方向に向いているためイオンは収束力を受けることがわかる. 求めた電場中におけるアルミニウム原子イオンの運動を数値計算により求め, 図 3.53 に示した. 図 3.53(a) ではアルミニウム原子イオンの初期速度を 500 m/s と

表 3.1: イオン収集電極の電極形状, 配置, 印加電圧

イオン化地点 からの距離 L	電極間距離 d_{AB}, d_{BC}	開口径 A, B, C	電極間電圧 V_{AB}, V_{BC}
125 mm	10 mm, 10 mm	35 mm, 28 mm, 20 mm	-66 V, -33 V

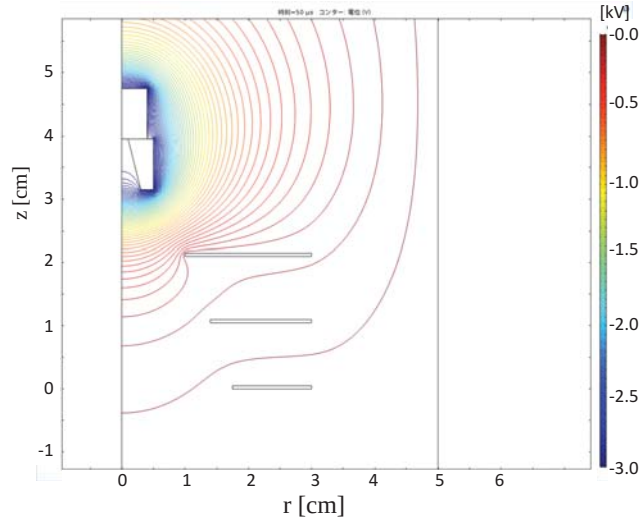


図 3.52: イオン収集電極周辺の等電位線.

し, 図 3.53(b) では 5000 m/s とした. イオンは加速ギャップ内部には電場は存在しないため, イオンは直進運動を行う. 加速ギャップ間を通り抜けると微弱ではあるもののイオン収集電極から漏れ出た電場が存在するため, イオンの軌道は大きくゆがめられる. イオン速度が 500 m/s の場合, イオンの運動エネルギーは 34 meV 程度であり, mV 程度の微弱な電位変化ですらイオンの運動に大きな影響を与えるのである. 飛来する粒子の速度はヘリウム流速と同程度であると推測されるため, 500~5000 m/s の初速度のイオンを収集することができていれば粒子をすべて検出できていると考えられる.

イオン収集電極から漏れ出た電場がイオンの運動に大きな影響を与えることからわかるように, イオンの速度は飛行中に大きく変化するため飛行時間を飛行距離で単純に割ることによって初期速度を求めることはできない. そこで, あらかじめイオンの初期速度と飛行時間の関係を求めておく必要がある. 数値計算により求めたイオンの飛行時間と初期速度の関係を図 3.54 に示す.

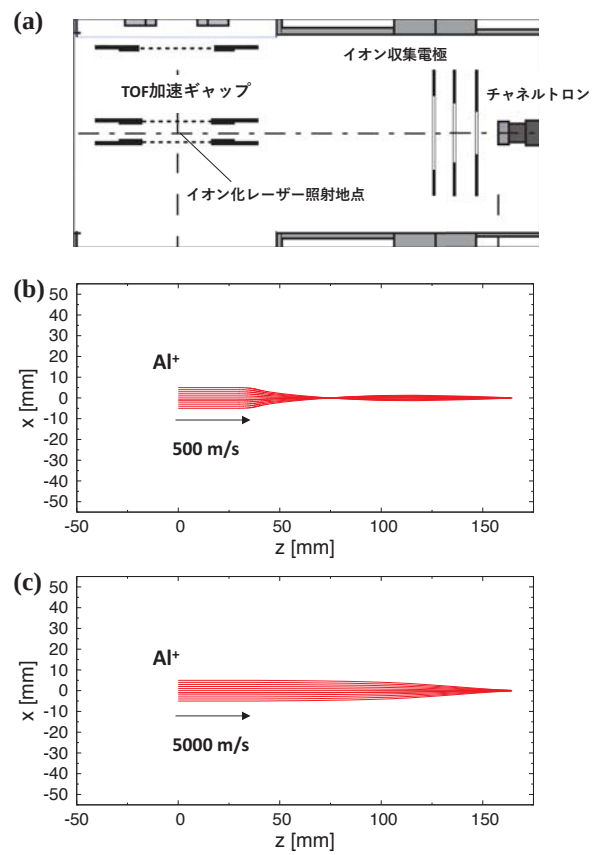


図 3.53: (a) 加速ギャップ中心において生成された初期速度 500 m/s のアルミニウム原子イオンの軌道. (b) 初期速度 5000 m/s の場合のアルミニウム原子イオンの軌道.

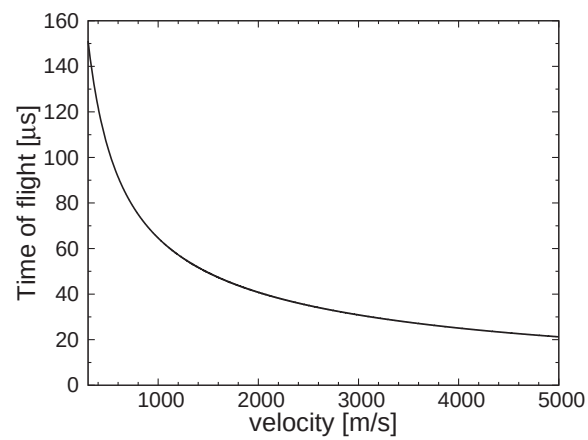


図 3.54: (a) 粒子の初速度とチャンネルトロンへの到達時間の関係.

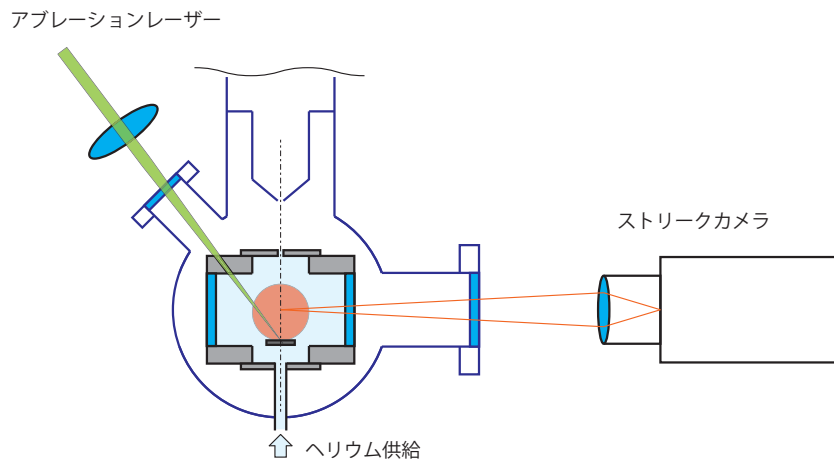


図 3.55: 高速撮影の実験配置.

3.6 その他の計測系

3.6.1 高速撮影

図 3.55 はアブレーション蒸気からの発光の高速撮影における実験配置である。キャビティ内部でアブレーションを行い、生成された蒸気を側面方向からストリークカメラで撮影する。ストリークカメラ (Hamamatsu, C2830) をフレーミングモードで用いることで高速画像 (時間分解能: 100 ns) を取得した。ストリークカメラには CCD カメラが取り付けられており、撮影の数秒前に CCD カメラの露光を開く。ストリークカメラへゲートパルスを導入すると、ゲートパルスのパルス幅に相当する時間、ストリークカメラのゲートが開かれる。ゲートが閉じると CCD カメラの露光も閉じて取得した画像の読み出しが行われる。ゲートパルスのタイミングを YAG レーザーの照射に対して同期することで、時刻ごとの画像を取得した。ストリークカメラのゲインは常に最大にしており、可視領域において透過特性が均一な ND(neutral density) フィルター (ND=2-64) で調整して、画像の明るさが CCD カメラのダイナミックレンジを超えないように調整している。CCD カメラには非一様なバックグラウンドが存在している。実験ごとにレーザー照射を行わなかった場合の画像をバックグラウンドとして取得し、アブレーション蒸気が発光画像から差し引くことでバックグラウンドの影響を取り除いている。キャビティの中心の現象を観察するために、キャビティ中心にスクリーンを設置して、スクリーンに対してピントが合うようにカメラレンズの焦点を合わせる。スクリーンに取り付けられた定規の目盛りを基準にして、画像の実際の縮尺を得ている。画像の撮影において、レーザー照射をシングルショットで行うとターゲット表面に不均一なえぐれが生じて、再現性を阻害するため撮影を続けている間レーザー照射を連続で行っている。

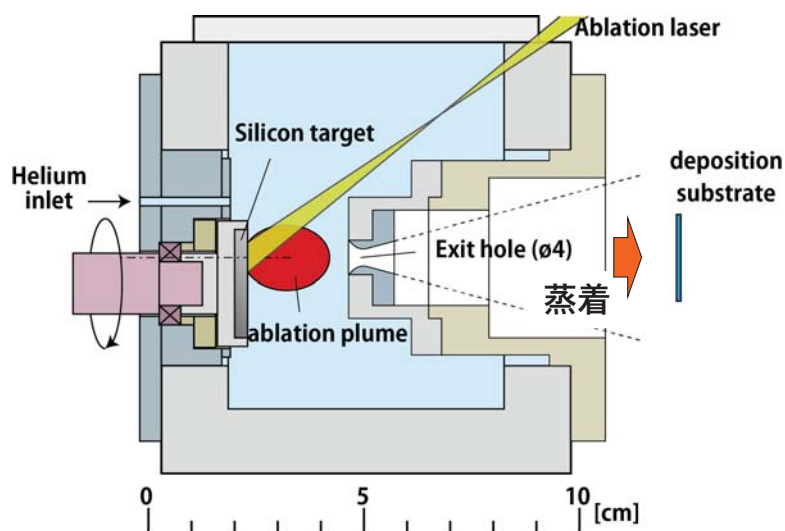


図 3.56: ナノクラスター蒸着における実験配置.

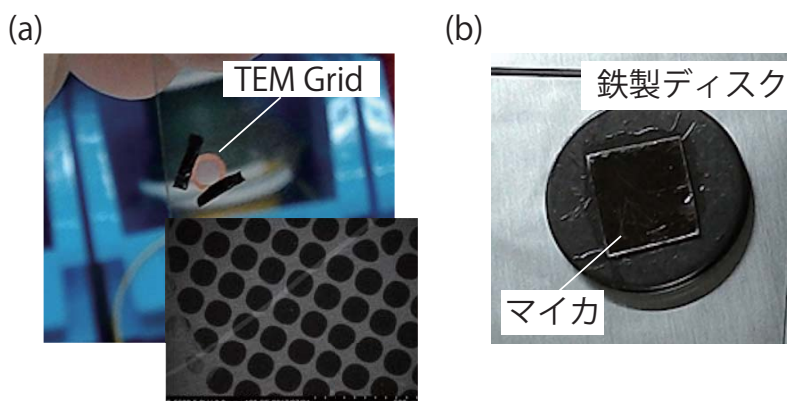


図 3.57: (a)SEM 観察用の TEM-Grid. (b)AFM 観察用の鉄製ディスクに貼り付けたマイカ試料.

3.6.2 蒸着装置と顕微鏡

図 3.56 のように蒸着を行った。低圧力バッファガス (≤ 1000 Pa) で満たされたキャビティ中でシリコンターゲットのアブレーションを行い、出口から放出される粒子を出口正面に設置された基板に蒸着させた。高分解の顕微鏡によって基板に蒸着したナノサイズのクラスターを観察することができた。顕微鏡として、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立ハイテク, S-5500), 原子間力顕微鏡 (AFM: Oxford instruments, Cypher S) を使用した。SEM の水平分解能は 0.4 nm であった。AFM の水平分解能は用いるカンチレバーの先端の太さで決まり、 ~ 10 nm であるが、垂直分解能は非常に高く 20 pm である。図 3.57(a) は SEM による観察のために用いた、TEM-Grid (応研株式会社, NP-C15) である。TEM-Grid は

直径程度の銅製の粗いグリッドの上に非常に細いカーボン製のグリッドが張り巡らされている。カーボン製のグリッド部は非常に薄く、電子が透過することができるためグリッド上にのっているナノ粒子を透過方式で観察することができる。本実験では、透過方式では良いコントラストを得ることができないため SEM 方式でナノ粒子を観察した。SEM では極めて細い電子ビームを基板表面に走査しながら照射し、発生した二次電子量を照射位置に対応させることでコントラストが生じる。図 3.57(b) は AFM による観察のために用いたマイカ製の蒸着基板 (V1 グレード) である。マイカ試料は原子レベルで整列した層状の構造になっており、セロハンテープによって容易に層を剥がすことができる。層をはがして得られた劈開面は原子レベルで平らな平面になっており、劈開面にナノ粒子を蒸着することでナノ粒子を AFM で観察することができる。AFM ではシリコン製のカンチレバーを振動させながら基板表面をなぞり、カンチレバーの変位から基板表面の高さを測る。AFM の観察試料は鉄製のディスクに貼り付けて用いられる。今回、ナノメートルサイズの極めて小さな対象を観察するためディスクと試料の接着が強力でなければならない。カーボンテープにより接着した場合、レバーが試料表面をなぞった際に試料がレバーとの摩擦でレバーの進行方向に引っ張られて移動してしまう。そのため、マイカ試料をエポキシ樹脂で鉄製ディスクに貼り付けて用いている。この時マイカ試料と鉄製ディスクの間に空間が生じるとレバーが触れた際に基準面が動いてしまうため、コントラストの良い画像が得られない。したがって、エポキシ樹脂で固定する際に、重りを載せて、マイカ試料とディスクの間に空気が入らないように気をつける必要がある。また、エポキシ樹脂がマイカ試料の側面に付着すると劈開した表面層がうまく剥がれなくなるためエポキシ樹脂が接着面からはみ出さないように気をつけなければならない。

第4章 低圧バッファガスクラスター源

図 4.1 は低圧バッファガスクラスター源の実験配置である。低圧バッファガスクラスター源では 1000 Pa 以下のバッファガスを定常供給している。実験には蒸着粒子の AFM 観察と TOFMS を使用したが、蒸着実験には発色する粒子の方が蒸着箇所が判別しやすいという理由でシリコンのターゲットを用いており、一方、TOFMS による実験ではイオン化が容易であるためアルミニウムのターゲットを使用した。

低圧バッファガスにおけるレーザーアブレーションでは図 4.2 のような動作パラメーターや現象がクラスター生成に影響を与える。アブレーション蒸気の流体的な振る舞いを観察するためのアブレーション蒸気の高速撮影および、生成クラスターを調べるための蒸着実験を行った。

4.1 アブレーション蒸気の高速撮影

シリコンターゲットのレーザーアブレーションにおいてアブレーション蒸気の高速撮影を行い、蒸気のバッファガス中における流体的な挙動を観察した。図 4.3 は異なる圧力におけるアブレーション蒸気の発光像である。各画像のコントラストは、それぞれの画像の

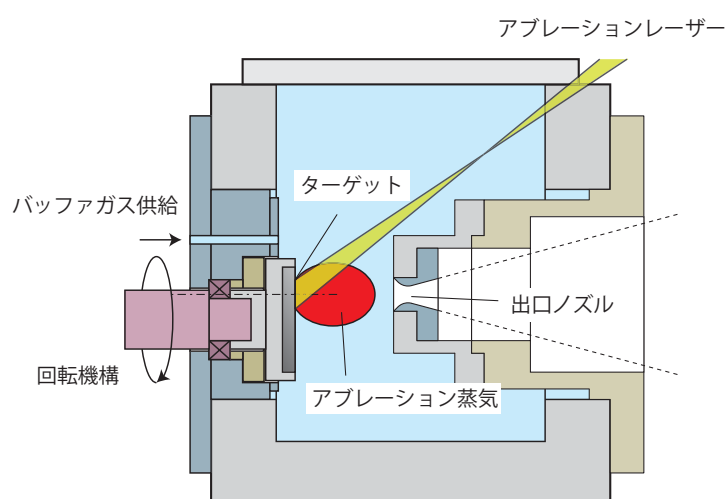


図 4.1: 低圧バッファガスクラスター源の実験配置.

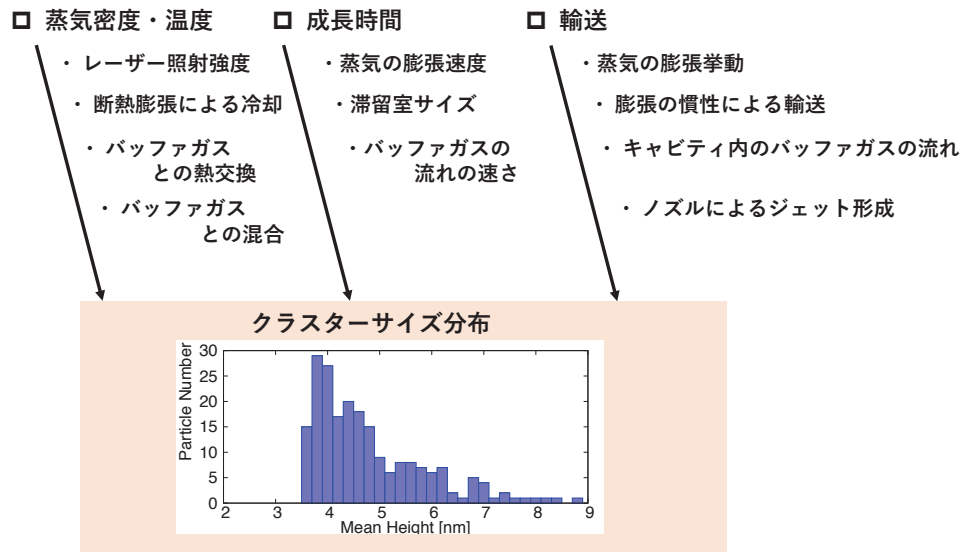


図 4.2: 低圧バッファガスクラスタ源の動作パラメータ.

最大値で規格化している. 真空 (0 Pa) から 10 Pa の低圧では発光像の形状はターゲット表面に対して垂直な方向に長く伸びており, アブレーション蒸気が前方方向に対して大きな運動量を持って吹き出していることがわかる. 真空中に近い環境でアブレーションを行うと生成された高密度の蒸気は真空中に流体加速を伴いながら膨張する. ターゲットが存在しなければ球膨張となるが, レーザーアブレーションの場合, ターゲットが存在するため, 蒸気の膨張はターゲット表面に対する圧力の反作用により前方方向に推進される. そのため, レーザーアブレーション蒸気中における原子の熱速度分布はマクスウェル分布に並進速度が考慮されたシフトマクスウェル分布となることが知られている. 一方で, 圧力がさらに高くなり 100 Pa になると発光像は球形に近くなり, キノコ形状の発光フロントが生じている. アブレーション蒸気の形状の変化はアルミニウムターゲットのアブレーションにおいて S.S. Harilal らによっても観察されており, 20 Pa 以上の圧力において明

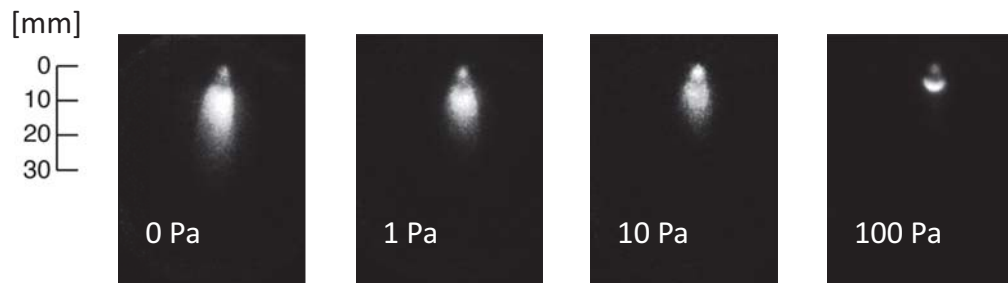


図 4.3: アブレーション蒸気の出光形状のバッファガス圧力依存性. 写真の左側のスケールはターゲット表面からの距離を表している. (2.5 J/cm^2 , $t = 500 \mu\text{s}$, 時間分解能 $\Delta t = 100 \text{ ns}$)

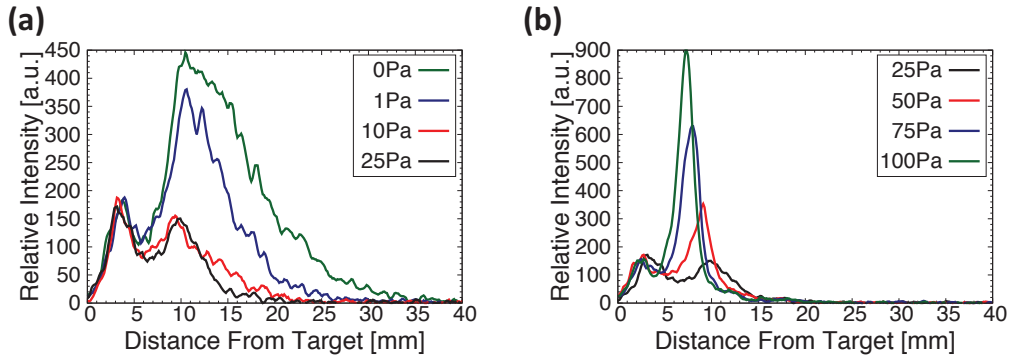


図 4.4: アブレーション蒸気の発光の軸上プロファイル. (a) $P \leq 25$ Pa. (b) $P \geq 25$ Pa. (2.5 J/cm^2 , $t = 500 \mu\text{s}$)

るい発光フロントが観察されている [92]. 蒸気の膨張と共に進展する発光成分の他にターゲット表面付近にとどまっている発光が存在する. 生成された蒸気は流体加速によりターゲット壁面に垂直な方向に運動量を持つが, 蒸気全体で運動量は 0 に保存されるため, 蒸気の一部は壁面に対して押し付けられる. それらの蒸気はターゲット表面付近に押しとどめられるため発光像に見られるような移動しない発光が存在すると考えられている.

図 4.4 にアブレーション蒸気の発光像における軸上プロファイルを示した. 図 4.4(a) は 25 Pa 以下の圧力における軸上プロファイルである. フロント付近の発光が圧力を上げるにつれて暗くなっていることがわかる. これは, 励起シリコン原子とヘリウム原子の衝突による消光として理解できる. 真空中のレーザーアブレーションの場合, アブレーションによって生成された励起シリコン原子が脱励起する際に発光が生じるが, バッファヘリウムガスが存在すると励起シリコン原子がヘリウム原子と衝突すると励起エネルギーがヘリウム原子に奪われるため励起シリコン原子の量が減少して発光量が減少する. 圧力が高いほどヘリウム原子との衝突頻度は増加するため, ヘリウム原子との衝突が生じるフロント付近の発光強度が減少したと考えられる. 図 4.4(b) は 25 Pa 以上の圧力における軸上プロファイルである. 25 Pa 以下の時とは反対に, 圧力を上げるにつれてフロント部分の発光強度が強くなっている. 鋭く切立ったフロント形状はアブレーション蒸気とバッファガスの流体相互作用により生じたと考えられる. バッファガスが流体として振る舞うかどうかは流体の代表長 l と平均自由行程 λ の比であるクヌッセン数 Kn が良い指標と考えられる. 一般にクヌッセン数が 1 より小さくなるとバッファガスの振る舞いは流体に近づいていき, 十分に小さい ($Kn < 1/100$) 時にはバッファガスを流体として扱うことができる. 図 4.5 はヘリウムガスにおける平均自由行程であり, 10 Pa 程度の圧力では 1 mm 程度であることがわかる. 発光フロントの厚さは数 mm であるため 25 Pa 付近は流体的な振る舞いに近づいていく遷移領域だと考えられる. 蒸気フロント付近で流体的な相互作用が行われると, 大きな運動量を持つアブレーション蒸気がバッファガスに強く押し付けられるた

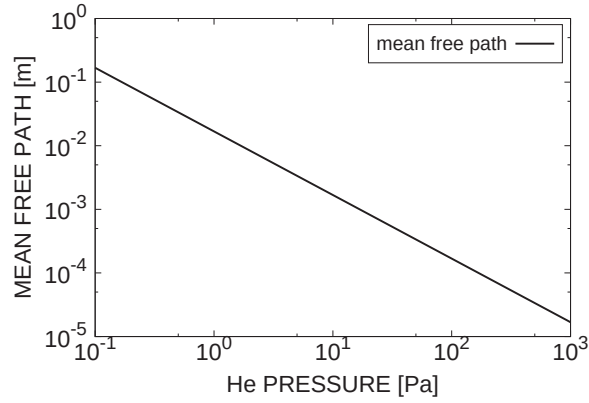


図 4.5: ヘリウムガスにおける平均自由行程.

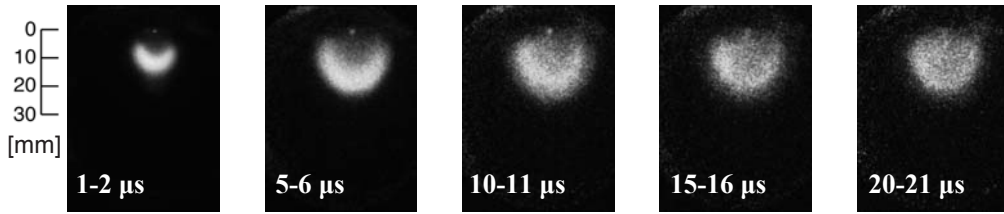


図 4.6: アブレーション蒸気の発光像の時間変化.(2.5 J/cm² , 100 Pa)

め断熱圧縮が生じる. 断熱圧縮過程では蒸気温度は圧力の増加に伴って上昇する. 25 Pa 以上で見られる明るい蒸気フロントは断熱圧縮によって高温となったアブレーション蒸気からの発光と考えられる.

図 4.6 はアブレーション蒸気発光像の時間変化である. アブレーション蒸気は 10 μs 付近まで膨張し, 蒸気フロントに強い発光が見られる. それ以降は膨張は停止して, 蒸気内部で発光強度は一樣になる. S.S. Harilal らによると膨張が終了した後のアブレーション蒸気内部温度は 2000 K 以上の高温となっており [93], 蒸気内部からの発光はシリコン原子の熱励起によって生じていると考えられる.

アブレーション蒸気の膨張挙動を調べるために, 蒸気フロント位置の時間変化を図 4.7(a) に示した. 蒸気フロントの位置は, 軸上プロファイルにおいて最大強度の半値となる位置である. 圧力が高くなるほど膨張距離が短くなり, 減速も速くなることがわかる. 膨張過程は Blast-Wave モデルと良く一致する. Blast-Wave モデルは体積を持たない気体にエネルギー E_0 を付与した際に, 密度 ρ_0 の周囲の気体 (バッファガス) を押しのけながら膨張していく過程を記述するモデルである. 気体の半径 R の時間発展は

$$R = \xi_0 (E_0 / \rho_0)^{(1/5)} t^\alpha \quad (4.1)$$

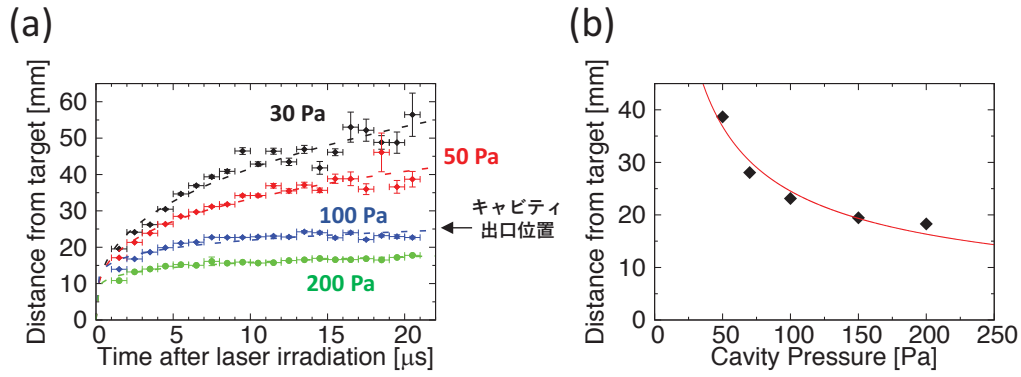


図 4.7: (a) 蒸気発光のフロント位置の時間変化. Blast-Wave モデルによりフィッティング. グラフ右の矢印はキャビティ出口位置である. (b) 蒸気の膨張距離. $L = a \times p^{-b}$ でフィッティング. (2.5 J/cm^2)

となる. ただし, ξ_0 はバッファガスにより決まる値であり, α は気体の膨張形状により決まる値である.

$$\xi_0 = \left(\frac{5}{2}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{5}} \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{2}{5}}, \quad \gamma = \frac{5}{3} (\text{単原子理想気体}), \quad \alpha = \frac{2}{5} (\text{球膨張}). \quad (4.2)$$

Blast-Wave モデルにより得られた初期エネルギー E_0 は 24 mJ 程度であり, 照射エネルギー 180 mJ の 10% 程度であった. 蒸気の膨張が止まった位置を膨張距離とすると, 膨張距離 R は図 4.7(b) となった. $R = a \times p^{-b}$ によってフィッティングしており, $b \sim 0.6$ となった. 蒸気の膨張が停止する位置において, 蒸気内部の圧力とバッファガスの圧力が釣り合っているとする. 希薄なバッファガス中では初期蒸気の温度・密度は圧力にほとんど依存しないため, 断熱過程を仮定すれば

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (4.3)$$

となるはずである. 蒸気形状が球である場合, 蒸気の体積 V は半径 R の 3 乗に比例する. 半径 R とバッファガス圧力 p について以下の関係が得られる.

$$R \propto p^{1/3\gamma} \quad (4.4)$$

単原子理想気体では $\gamma = 5/3$ であるため, 半径 R は圧力 p の $-1/5$ 乗に比例することになる. 実際には, $-3/5$ 乗比例となっており, 圧力 p に対する依存性が大きいことがわかる. したがって, 理想的な断熱過程ではなく, プラズマの再結合による発熱, 蒸気フロントの大きな温度・密度勾配によるエントロピー生成, バッファガスとの混合現象が生じていることが予想される.

アブレーション蒸気の膨張挙動のクラスター生成への影響を考えると, 蒸気の進展が

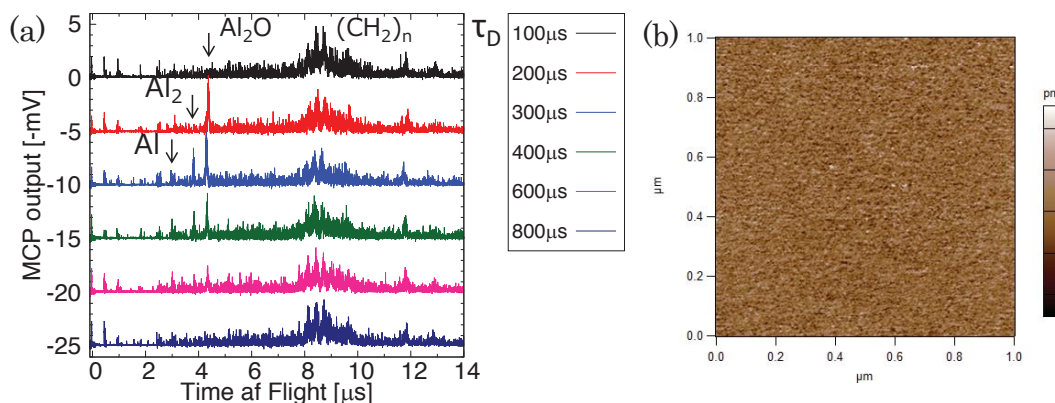


図 4.8: (a)50 Pa における TOF 信号. (アルミニウムターゲット, 2 J/cm^2) (b)50 Pa において蒸着を行ったマイカ基板表面のシリコンの AFM 像.

観察されるクラスター生成過程 (Rapid Process と Slow Process) を支配すると思われる. 図 4.7(a) によると 100 Pa 未満の圧力ではアブレーション蒸気がクラスター源出口位置に到達するまで膨張できており, 100 Pa 以上の圧力ではクラスター出口位置に到達する前に蒸気の進展はバッファガスによって止められてしまう. Rapid Process では生成されたクラスターは蒸気膨張によって輸送されるため, アブレーション蒸気の進展がクラスター源出口の手前で止まってしまうと生成されたクラスターをクラスター源内部から放出させることができなくなる. したがって, Rapid Process が観察されるとすれば 100 Pa 未満のバッファガス圧力においてである. 一方, Slow Process ではアブレーション蒸気をバッファガスにより閉じ込めて熱交換を行うことで蒸気の冷却が行われる. アブレーション蒸気がキャビティ内壁に接することによるロスを防ぐためには 100 Pa 以上の圧力でアブレーション蒸気を閉じ込めることが重要になる. 後述するように, 100 Pa 以上の圧力では生成された粒子をキャビティから取り出すのにミリ秒オーダーの時間を要し, 長時間かけたアブレーション蒸気とバッファガスとの熱交換が行われる. したがって, Slow Process は 100 Pa 以上の圧力において支配的になると考えられる.

4.2 Rapid Process におけるクラスター生成

4.2.1 実験による観察

Rapid Process におけるクラスター生成を調べるために 100 Pa 未満のバッファガス圧力におけるクラスター生成を調査した. 図 4.8(a) はバッファガス圧力を 50 Pa としたときの TOF 信号である. シリコンターゲットではイオン化が困難であるためアルミニウムターゲットを用いている. 時刻 $200 \mu\text{s}$ から $600 \mu\text{s}$ にかけて小さなクラスター (Al_2) が観察されている. これらのクラスターは Rapid Process により短時間のうちに生成され, アブレーション

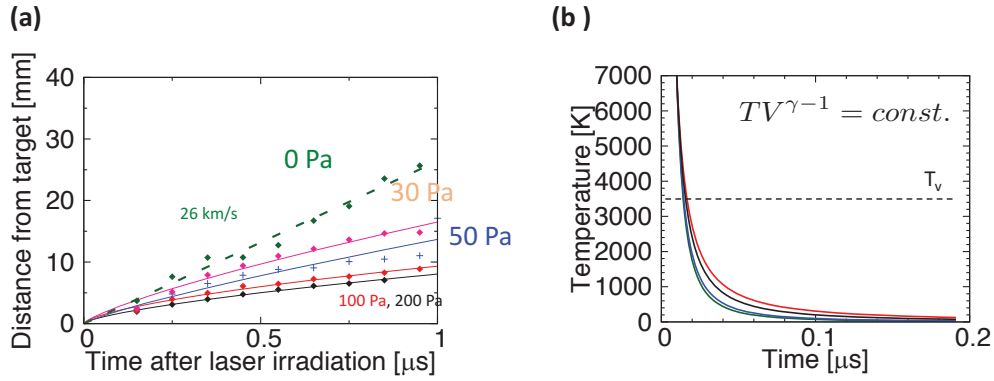


図 4.9: (a) 高速撮影により得られたアブレーション直後 ($t < 1 \mu\text{s}$) の蒸気フロント位置の時間変化 (0-200 Pa). (b) 断熱膨張を仮定して計算された蒸気温度の時間変化. 点線はシリコンの沸点 (3539 K) である.

シオン蒸気の膨張挙動により輸送されながらクラスター源から放出されたと考えている. 大きなクラスターに関しては, 感度の問題や残留分子 ($(\text{CH}_2)_N$ など) によるノイズのために TOFMS では観察することは困難である.

サイズの大きなクラスターを観察するために AFM による蒸着粒子の観察を試みた. 50 Pa において蒸着を行ったマイカ基板表面の AFM 像を図 4.8(b) に示した. ナノサイズのクラスター ($N \sim 100$) のクラスターの蒸着は見られない. 本実験においては TOFMS と AFM のどちらでも Rapid Process における大きなサイズのクラスター生成は観察できなかった.

4.2.2 Rapid Process に関する考察

本実験では Rapid Process によるクラスター生成を観察することができなかったが, Rapid Process によるクラスター生成の条件について定量的に考察することで原因と改善点を明らかにする.

Rapid Process が生じるためには以下の条件が成り立つ必要がある.

- 過飽和条件

過飽和状態が達成されるためには蒸気温度が沸点以下 (T_v) にまで下がる必要がある. 蒸気温度の低下には, 断熱冷却以外に再結合放射と高温蒸気からの輻射が考えられる. 次式で表されるようなクラスターの再結合による赤外線放射によるエネルギーの散逸 ($h\nu$) は寄与しないと考えている.

$$A_N + A \rightarrow A_{N+1}^*, \quad A_{N+1}^* \rightarrow A_{N+1} + h\nu. \quad (4.5)$$

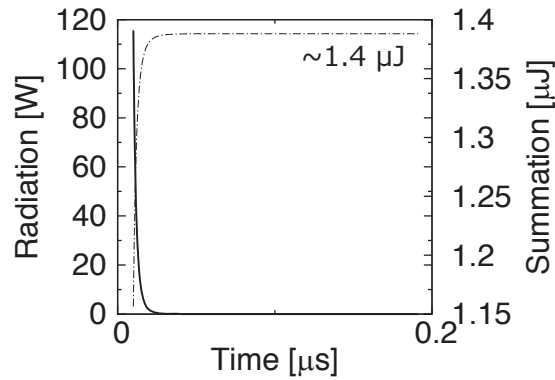


図 4.10: シュテファンボルツマンの法則より見積もった黒体輻射強度 (実線) および積算放射熱量 (点線).

なぜならば，クラスターのような分子において赤外線放射の速度定数は $1 - 10^3$ Hz 程度であるのに対して，競合過程である衝突を介した脱励起の頻度はバッファガス圧力が 100 Hz であったとしても 1 MHz 程度である．衝突による脱励起が支配的であるため赤外線放射はほとんど生じないと言え，赤外線放射によるエネルギーの散逸は無視できる．断熱冷却による冷却効果が支配的であるとし，高速撮影により得られた蒸気挙動から断熱冷却による温度変化を見積もってみる．図 4.9(a) は 200 Pa 以下の圧力におけるアブレーション蒸気フロント位置の時間変化である．蒸気フロントの挙動は Blast-Wave モデルによってよく近似できている．球膨張を仮定することで蒸気体積の変化を計算することができ，断熱冷却を仮定して蒸気温度変化を見積もった (図 4.9(b))．このとき，初期温度 T_0 と初期体積 V_0 としてシリコンターゲットのレーザーアブレーションに典型的な 7000 K と 0.74 mm^3 [68] を用いた．輻射の冷却への寄与を評価するために断熱冷却で求めた温度変化から黒体輻射強度を計算してみる．光学的に厚い蒸気においては，シュテファンボルツマンの法則より蒸気の表面積当たりの放射発散度 I は

$$I = \sigma T^4 \quad (4.6)$$

と計算できる．ここでシュテファンボルツマン係数 σ は $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ である．蒸気の表面積については図 4.9(a) から球膨張を仮定して求めることができ，放射発散度との積から輻射強度を見積もることができる．図 4.10 は黒体輻射強度および積算の放射熱量である．アブレーション直後は蒸気が高温であるため大きな輻射強度があるが，断熱冷却により温度が急激に低下するため 20 ns 後にはほぼ輻射は生じなくなる．輻射により放出される熱エネルギーの積算量は $1.4 \mu\text{J}$ 程度であるのに対し蒸気全体が持っていた熱エネルギーは単原子理想気体の内部エネルギー

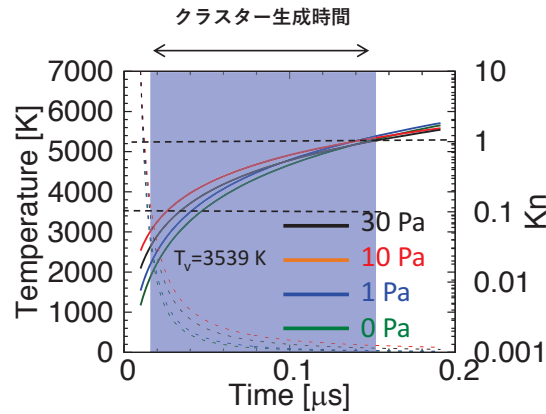


図 4.11: アブレーション蒸気の膨張距離から見積もられた蒸気温度 (点線) とクヌッセン数 Kn (実線) の時間変化.(アブレーション原子数: 10^{15} atoms).

$(3/2)Nk_B T$ より $\sim 150 \mu\text{J}$ であるため輻射の冷却への寄与は無視できるほど小さく, 蒸気温度の低下を断熱冷却のみで考えればよいとわかった. 結局, 図 4.9(b) より蒸気温度がシリコンの沸点 (3539 K) まで低下するのに必要な時間は圧力に関係なく 20 ns 程度であるとわかった.

- 衝突条件

アブレーション蒸気が膨張すると蒸気密度は急激に低下して, 最終的には原子間の衝突が生じない無衝突状態に達する. このような条件ではクラスター生成は生じないので衝突条件 ($Kn = \lambda/L < 1$) を満たす必要がある. ここで Kn はクヌッセン数であり流体の平均自由行程 λ と流体の代表長さ L の比である. アブレーション蒸気に関しては蒸気の膨張距離を用いればよい. 図 4.11 はアブレーション蒸気の膨張距離から見積もられたクヌッセン数の時間変化である. アブレーション蒸気の初期温度は 7000 K としており, アブレーション原子数は本実験において典型的な 10^{15} 個を仮定している. 原子間の衝突が存在するためには $Kn > 1$ である必要がある. 図 4.11 の青色の区間は衝突条件と過飽和条件 ($T < T_v$) の両方を満たしており, $t = 20\text{--}150 \text{ ns}$ においてクラスター生成が生じ得ることがわかる.

- クラスター成長条件

クラスター成長が生じるためにはクラスターに対して原子が衝突する頻度が十分に大きくなければならない. したがって衝突周波数 $\times$ クラスター生成時間 $\gg 1$ が満たされなければならない. 図 4.12 はアブレーション蒸気の膨張距離から見積もられたアブレーション蒸気中における衝突周波数である. クラスター生成時間における衝突周波数は 1 MHz 以下であり, 過飽和条件と衝突条件を満たすクラスター生成時間が 100 ns 程度であるため衝突周波数とクラスター生成時間の積はせいぜい 0.1 であ

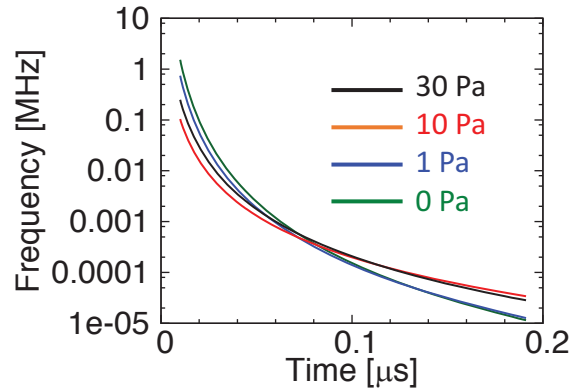


図 4.12: アブレーション蒸気の膨張距離から見積もられたアブレーション蒸気中における衝突周波数.

る。したがって、本実験におけるアブレーション条件では Rapid Process によるクラスター生成は困難であったと思われる。

本実験では Rapid Process によるクラスター生成を観察することができなかったが、上記の考察により衝突回数が不足していることが原因であることがわかった。クラスター生成を行うためには衝突周波数もしくはクラスター生成時間を長くする必要がある。クラスター生成時間に関しては図 4.11 からわかるように圧力に対する依存性が小さく、容易に制御することはできない。一方、衝突周波数は蒸気密度を増やせば大きくすることができる。桑田らはシュミレーションにより Rapid Process におけるナノ粒子生成を調べており、直径が 2 nm 程度のナノ粒子が生成されると予測しているが [68]、このときの蒸気生成量は $\sim 10^{20}$ を仮定しており、我々の実験における 10^{15} に比べると圧倒的に大きな値を用いていた。実験的に Rapid Process によるクラスター生成を確認するためには大幅にアブレーション蒸気生成量を増やす必要がある。

4.3 Slow Process によるクラスター生成

Slow Process によるクラスター生成を観察するために 100 Pa 以上の圧力における実験を行った。低圧力のバッファガス中では、バッファガスによるクラスターの輸送能力が弱いためにクラスターを TOF 系で観察するのは困難であった。低圧力バッファガス中における生成クラスターを調べるために、基板に蒸着した粒子の顕微鏡による観察を行った。図 4.1 のように蒸気の挙動に壁面の影響が生じないようにキャビティ出口は 2 cm 離れた位置となっている。図 4.13 はスライドガラス上に生じたシリコンクラスターの蒸着スポッ

トであり黄色に発色している. 蒸着スポットの大きさは 20 mm 程度であり, 中心付近に $\phi 3$ 程度の濃い領域が存在する.

図 4.14(a) と (b) はそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した蒸着基板表面の像である. 白く見える点の一つ一つがナノ粒子の像である. SEM では画像上の各位置に電子ビームを照射した際に生じる二次電子の放出量をコントラストとして画像化している. 3 nm 以上の粒子は観察することはできたがそれ以下のサイズでは良いコントラストが得られないため, 粒子数や粒子サイズの評価が困難であった. AFM は基板表面からの高さ方向に極めて高い分解能 (20 pm) を持っており, AFM 像では基板表面からの高さをコントラストで表している. 球状のナノ粒子が原子レベルで平坦な基板に乗っているとすれば, 基板表面からの高さはナノ粒子の直径を表すことになる. AFM の分解能によってナノ粒子のサイズを高分解能に調べることができると期待される.



図 4.13: スライドガラス上の蒸着スポット.(200 Pa)

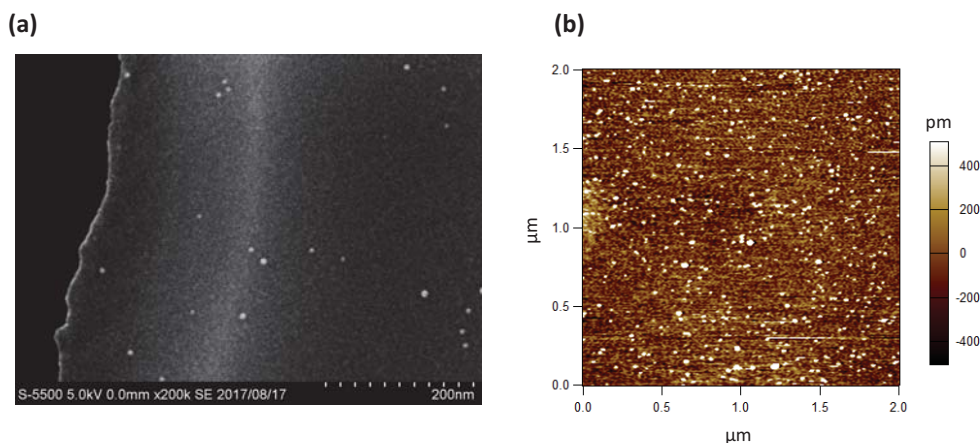


図 4.14: (a)SEM により観察した TEM-Grid に蒸着したナノ粒子.(b)AFM により観察したマイカの劈開面に蒸着したナノ粒子. 右側のスケールは基準面からの高さを表している.

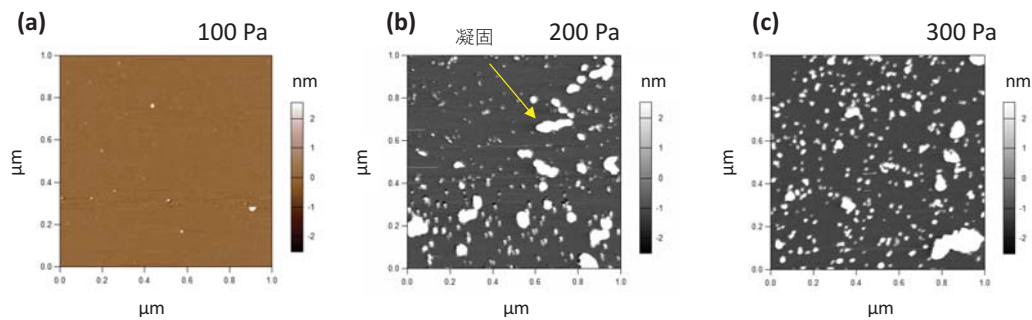


図 4.15: AFM で観察された蒸着粒子像.(a)100 Pa, レーザー照射数: 10 ショット.(b)200 Pa, レーザー照射: 1 ショット.(c)300 Pa, レーザー照射数: 1 ショット. レーザー照射強度はすべて 2 J/cm^2 である.

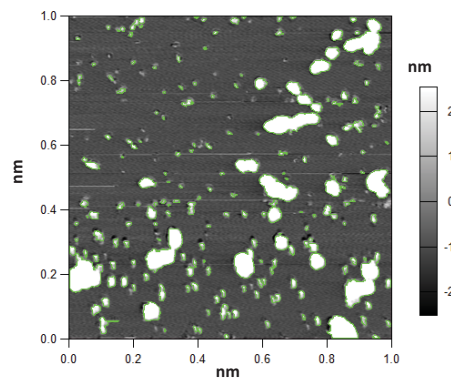


図 4.16: 判別されたナノ粒子の像.(200Pa, 1 ショット)

4.3.1 蒸着粒子サイズの圧力依存性

図 4.15 は各バッファガス圧力 (100 Pa, 200 Pa, 300 Pa) における蒸着粒子の AFM 像である. これらの圧力では Slow Process によるクラスター生成が支配的である. 100 Pa では 10 回のレーザー照射において観察された粒子はわずかであるが, 200 Pa 以上では 1 回のレーザーでも多量のナノ粒子が観察された. 200 Pa および 300 Pa では蒸気中におけるナノ粒子の密度が大きかったためか, ナノ粒子同士の凝固が見られる. 図 4.16 は使用した AFM 付属のソフトウェアによる粒子判別の結果である. 緑色に着色された部分がナノ粒子である. 図 4.17 は緑色に着色された範囲内における平均高さをそれぞれの粒子の直径としたときのサイズ分布である. 100 Pa では粒子の量は少なく, サイズは 1-2 nm に分布していた. 200 Pa にあげると粒子数は急激に増加し, サイズの分布は 1-4 nm と大きな方にシフトした. 300 Pa では 200 Pa に比べるとサイズの大きなナノ粒子 (3-5 nm) が増加している. 構成粒子数が 100 のシリコンクラスターの直径はおおよそ 1.5 nm であり, 直径の 3 乗に比例して構成粒子数は増加する. 今回観察されたナノ粒子はサイズ 100-数千のシリコンクラスターであったと考えられる. 図 4.18 はそれぞれの圧力におけるナノ粒子数の

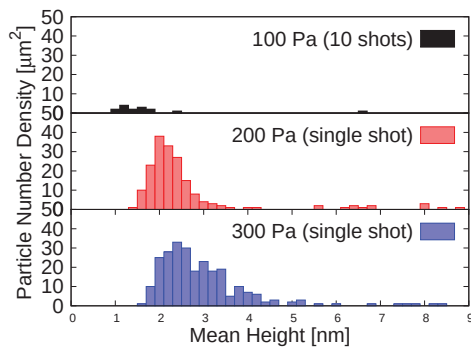


図 4.17: 図 4.15 におけるナノ粒子のサイズ分布分析の結果.

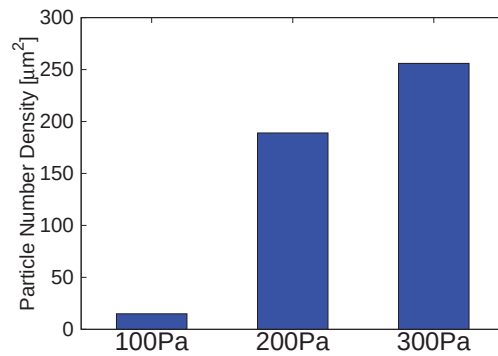


図 4.18: 観察されたナノ粒子数の総数.

合計であり, 200 Pa から 300 Pa の間でも粒子数が増加していることがわかる. バッファガス圧力の増加により生成クラスターのサイズは大きくなることがわかった. 粒子数の増加についてはクラスター生成量が増加したことに加えて, ヘリウム流量が増加したことにより輸送の効率が増加したためと考えられる.

4.3.2 蒸着粒子サイズのレーザー強度依存性

図 4.19(a) はレーザー強度に対するナノ粒子のサイズ分布の依存性である. レーザー強度が高いほど生成クラスターの量は減少し, サイズも小さくなっていることがわかる. 図 4.19(b) でわかるようにシリコン蒸気の生成量はレーザー強度にほぼ比例して増加する. 蒸気量の増加にもかかわらず収量が減少しサイズが小さくなったのは, レーザー強度の増加により生成される蒸気の温度が上昇したためにクラスター生成・成長が阻害されたためと考えられる.

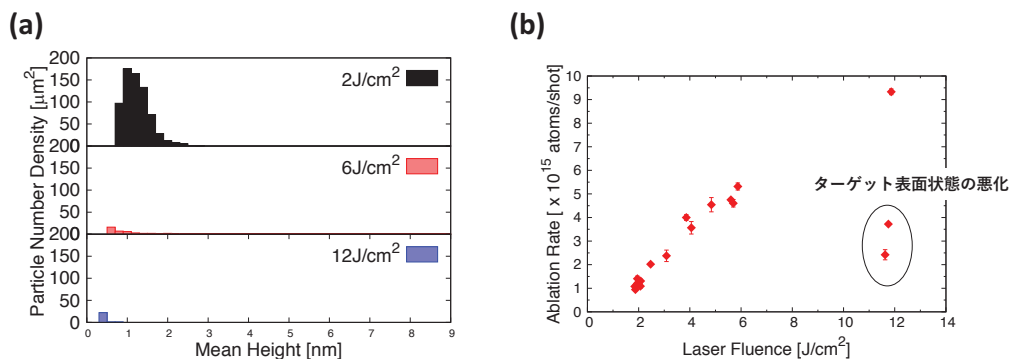


図 4.19: (a) ナノ粒子のサイズ分布のレーザー強度依存性.(2, 6, 12 J/cm²) (b) シリコン原子の蒸発量のレーザー強度依存性.

4.3.3 蒸着粒子サイズのレーザースポット径依存性

図 4.20 はレーザー照射強度を保ち、スポット径を大きくした場合のナノ粒子のサイズ分布である。スポット径が大きくなり、生成蒸気量は増加したと思われるが、ナノ粒子の収量はほとんど変わらず、サイズは小さな方へシフトした。レーザー照射強度が揃えられているため、生成蒸気の温度・密度は大きくは変わらないと思われる。図 4.21 は $\phi 3$ スポットにおけるアブレーション蒸気の流体挙動である。 $\phi 1$ スポットの時にはアブレーション蒸気は 20 mm 程度しか膨張しなかったが、 $\phi 3$ スポットではアブレーション蒸気の膨張は非常に大きく、キャビティ内に大きく広がっている。ヘリウム蒸気による冷却は蒸気の外縁から行われるため、蒸気中心付近の冷却が遅くなったと考えられる。低圧バッファガスではヘリウムによる輸送の能力が弱いため出口付近の蒸気しかキャビティから取り出されなかったとすると、冷却が遅くなった分クラスターの成長が阻害されて小さなクラスターしか得られなかったと考えられる。

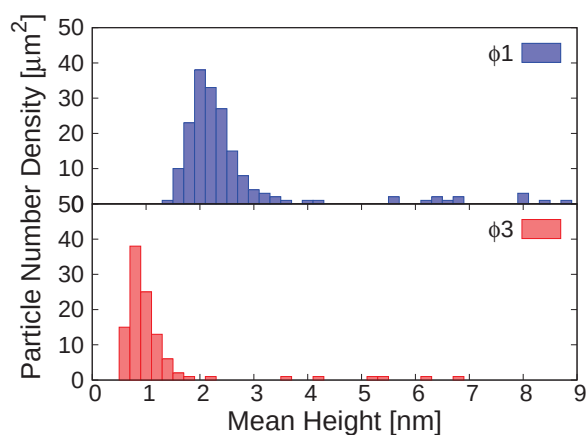


図 4.20: レーザー照射強度を 2 J/cm^2 に保ち、レーザー照射径を変更した。(200 Pa, 1 ショット)

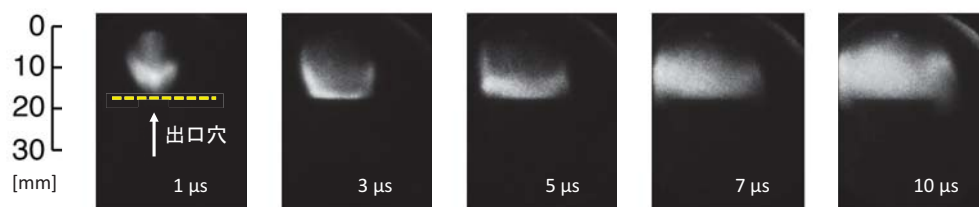


図 4.21: $\phi 3$ スポット, 2 J/cm^2 のレーザー照射条件におけるアブレーション蒸気の挙動。(200 Pa)

4.3.4 キャビティ形状に対する依存性

キャビティ内部のターゲットに対向する壁面の形状を楕円体にした場合 (楕円体アタッチメント配置) について, 通常の配置 (平面アタッチメント配置) の場合と比較した. それぞれの壁面の配置および蒸着粒子の AFM 像を図 4.22 に示した. 楕円体アタッチメント配置では楕円体形状の壁面により蒸気を閉じ込めて, 蒸気密度を高くしクラスター生成効率を向上することができないかと期待したが明らかに楕円体の配置では蒸着粒子数が少なくなっている. なぜ, 楕円体アタッチメント配置において蒸着粒子数が減少したかを明らかにするために高速撮影を行った. 図 4.23 は楕円体アタッチメントの配置におけるアブレーション蒸気の高速撮影画像. 上方がターゲットで下方がキャビティ出口となっている. (200 Pa)

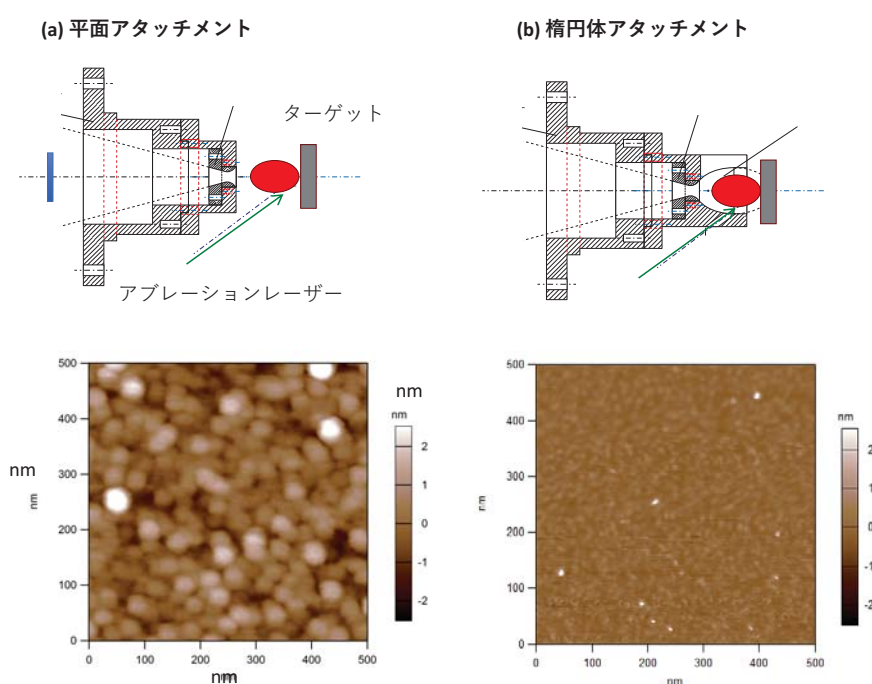


図 4.22: (a) 平面アタッチメントの実験配置と蒸着ナノ粒子の AFM 像. (b) 楕円体アタッチメントの実験配置と蒸着粒子の AFM 像. (200 Pa, 50 shot 照射)

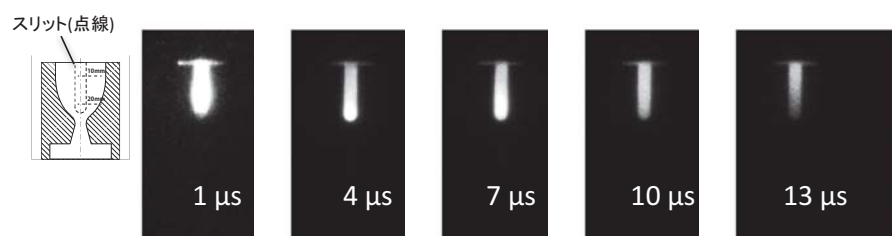


図 4.23: 楕円体アタッチメントの配置におけるアブレーション蒸気の高速撮影画像. 上方がターゲットで下方がキャビティ出口となっている. (200 Pa)

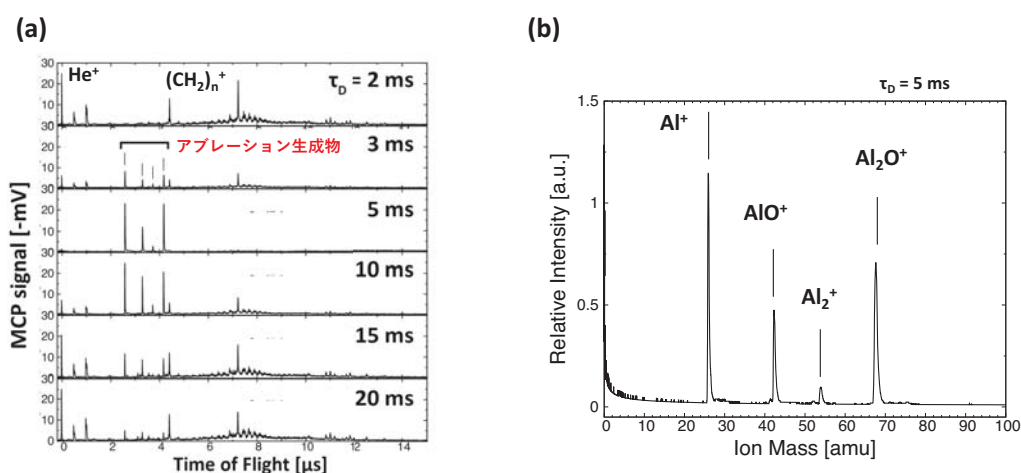


図 4.24: (a)200 Pa における TOF 信号.(b) アブレーション生成物の質量スペクトル (2 J/cm^2)

ブレーション蒸気の発光像である。楕円体キャビティの側面の幅 3 mm のスリットから、キャビティ内部の蒸気を見ている。アブレーション直後から $7 \mu\text{s}$ にかけては蒸気がキャビティ出口側に向かって膨張していくが、その後蒸気はターゲット側に押し戻されている。一度、膨張したアブレーション蒸気が再びターゲット側に押し戻されるのは、膨張するアブレーション蒸気によって楕円体壁面の間に存在するヘリウムバッファガスがアブレーション蒸気を押し返したためと思われる。楕円体アタッチメントによるアブレーション蒸気の閉じ込めは確かに働いていたが、バッファガスによるアブレーション蒸気の押し返しにより、蒸気がキャビティ出口から遠ざけられたためにキャビティからのクラスターの取り出しが阻害されたと考えられる。

4.3.5 アルミニウム原子の TOF 計測

低圧力のバッファガス中におけるレーザーアブレーションではクラスターの収量が小さいためか TOF 計測によりクラスターの信号を観察することはできなかったが、アルミニウム原子や小さなクラスター (Al_2 など) の信号からアブレーションにより生成されたクラスターがどのくらいの時間をかけてキャビティから取り出されるかがわかる。

図 4.24(a) は 200 Pa における TOF 計測の結果である。アブレーションから 3-20 ms 後にレーザーアブレーションに関与する粒子の信号が観察された。図 4.24(b) がそれらの粒子の質量スペクトルであり、アルミニウム原子とダイマーやそれらの酸化物の信号であることがわかる。アブレーション蒸気がクラスター源から取り出されるのに数 ms から数十 ms の時間を要することがわかった。低圧バッファガスクラスター源においてナノサイズ

のシリコンクラスターが生成できたのはミリ秒オーダーの時間をかけて蒸気を冷却し、クラスター生成・成長を行うことができたためと考えられる。

4.4 低圧バッファガスクラスター源のまとめ

1000 Pa 以下のバッファガス圧力で動作する低圧バッファガスクラスター源では、クラスター生成過程としてアブレーション蒸気自身の断熱膨張が冷却に寄与する Rapid Process とアブレーション蒸気とバッファガスとの熱交換が冷却に寄与する Slow Process の二通りが考えられる。高速撮影を用いてアブレーション蒸気の膨張挙動を観察することで本実験における Rapid Process と Slow Process の分岐点 (100 Pa) を決定した。

Rapid Process (<100 Pa) における実験では小さなクラスター (Al_2) を観察することができたが、ナノサイズの大きなクラスター ($N \sim 100$) は見られなかった。Rapid Process におけるクラスター生成条件について定量的に考察することにより、本実験で Rapid Process によるナノクラスターを観察できなかったのは、蒸気生成量が十分でなかったためとわかった。Rapid Process によるクラスター生成が可能となれば短パルスかつ高繰り返し (1 kHz) のクラスター源として運用が期待できる。蒸気生成量を増やすためにはレーザー強度を上げる必要があるが、本実験で用いたレーザーにおいてはレーザーエネルギーに対する蒸発量は 3×10^{13} atoms/mJ 程度である。パルス当たりのレーザーエネルギーが ~ 10 J のレーザーを用いても現在の 100 倍程度の蒸気生成量の向上しか見込めない。産総研の岩田らによって開発された時空間閉じ込め型クラスター源では楕円体形状の壁面からの収束反射衝撃波を利用したアブレーション蒸気の圧縮を行っており、このような蒸気圧縮の手法を用いれば蒸気生成量を増やす以外の方法で蒸気密度を高めることができるかもしれない。

Slow Process (≥ 100 Pa) においてはナノサイズのクラスターが生成されていた。これらのクラスターはバッファガス圧力が上昇するほどサイズ・収量ともに増加した。これは、バッファガス圧力が上昇したことによりアブレーション蒸気の閉じ込め効率および冷却効率が向上しクラスター生成が促進されたことに加えて、バッファガス流量が増加し、生成されたクラスターの輸送効率が上昇したためと考えられる。しかし、1000 Pa 以下の低圧ではクラスターをキャビティから取り出すのに長い時間 ($\gg 1$ ms) が必要となり短パルス・高繰り返し動作を行うことは難しい。Slow Process を用いたクラスター源においてはバッファガス圧力は高いほどアブレーション蒸気の閉じ込め・冷却・輸送効率は増加するためより高い圧力で運用するのがよい。バッファガス圧力を上げるためには真空系を強化するか、真空系への負荷を小さくする必要があるが、真空系を強化するには限界がある。そのため、バッファガスの供給をパルス化し、真空系への負荷を軽減するのが大幅にバッファガス圧力を上げるために必要となる。

第5章 高圧バッファガスクラスタースource

図 5.1 のような動作パラメータや現象が高圧バッファガスクラスタースource (スモークリークラスタースource) のクラスタースource生成やフラックス波形に影響を及ぼしうる。高圧バッファガスクラスタースource (スモークリークラスタースource) におけるクラスタースourceビームのフラックス計測の結果を示し、上記の動作パラメータや現象がどのようにクラスタースource生成やフラックス波形に影響したかを議論し、高いピークフラックスを持つクラスタースourceを開発するための指針を示す。

5.1 実験結果

5.1.1 TOFMS による生成クラスタースourceの分析

アルミニウムのアブレーションによって生成されたクラスタースourceビームに対して ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$, 0.6 mJ/cm^2 , $\Delta t = 30 \text{ ns}$) の照射を行った。図 5.2 は偏向電極に電圧を印加しない時に得られる質量分布である。このとき、アルミニウム原子のような質量の小さなイオンは 100 % の効率で検出器に到達する。質量分布 $I_m(m)$ はあらかじめ

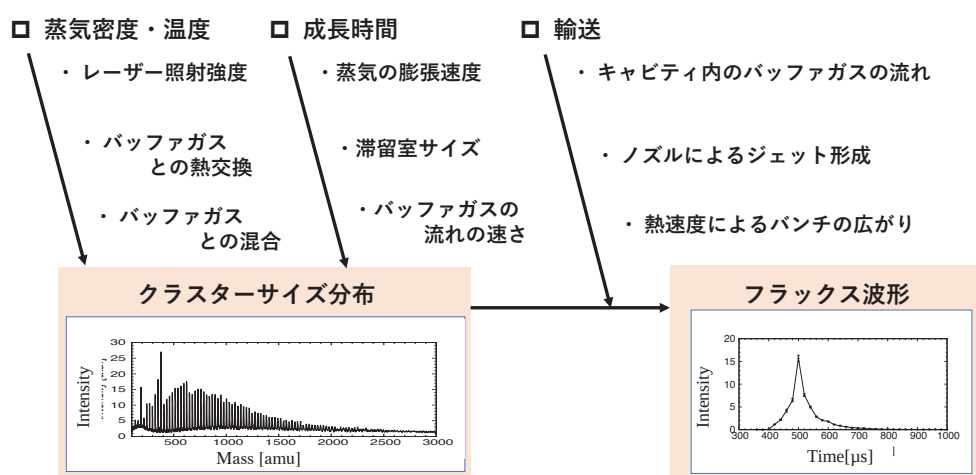


図 5.1: 高圧バッファガスクラスタースourceの動作パラメータ。

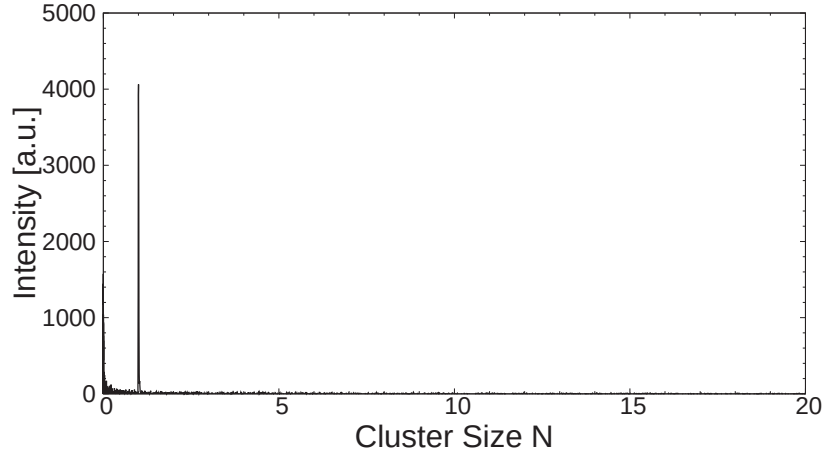


図 5.2: 低質量イオンの質量分布. 偏向電場なし ($\phi 1.5$ コニカルノズル, ヘリウム圧力: $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, アブレーションレーザーフルエンス: $I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, イオン化レーザーフルエンス: $I_I = 0.6 \text{ mJ/cm}^2$, $\tau = 460 \text{ }\mu\text{s}$, 積算 64 回)

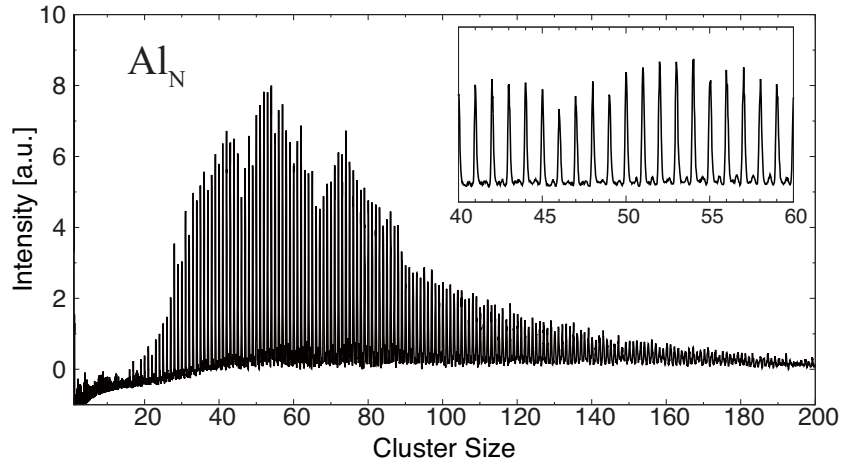


図 5.3: クラスターの質量分布 ($N \geq 10$). 偏向電場あり. ($\phi 2$ コニカルノズル, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, $I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 0.6 \text{ mJ/cm}^2$, $\tau = 460 \text{ }\mu\text{s}$, 積算 512 回)

め計算した質量 m と飛行時間 t の関係 $m(t)$ により, TOF 計測で得られた信号 $I(t)$ を変換して得ている. この時に, 信号の強度が変換によって変化しないようにするためには

$$I(t)\Delta t = I_m(m)\Delta m = I_m(m)\frac{dt}{dm}\Delta m \quad (5.1)$$

が成り立つ必要がある. したがって,

$$I_m(m) = \left(\frac{dm}{dt}\right)^{-1} I(M^{-1}(m)) \quad (5.2)$$

としている. 観察された粒子はアルミニウム原子のみであった. ArF エキシマレーザーでは光子エネルギーは 6.4 eV 程度であり, アルミニウム原子のイオン化エネルギーであ

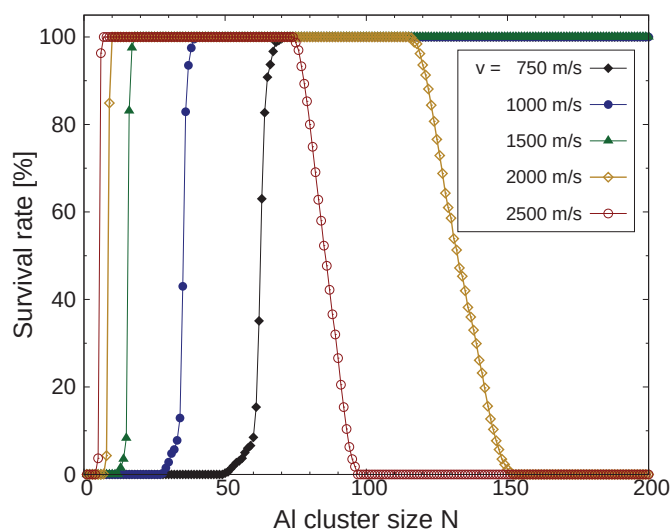


図 5.4: 偏向電極に 500 V を印加した際の、各サイズのクラスタの生存率. クラスタが加速ギャップに進入する際に持っている初速度ごとにプロットしている.

る 6.0 eV を超えている. したがって, アルミニウム原子に関しては単光子過程でイオン化されている. アルミニウムダイマー (Al_2) についてはイオン化エネルギーが 6.2 eV であるためイオン化が行われるはずだが本実験では観察されなかった. これはアルミニウム原子に対してアルミニウムダイマーの存在量が非常に小さかったためと考えられる. 図 5.3 は偏向電極に 500 V を印加した際の質量分布で, 低質量のイオン (アルミニウム原子) が除去されている. 信号強度の強い低質量イオンの信号が除去されているため, クラスタイオンの微弱な信号をよい S/N 比で観察できている. 観察されたクラスタは $N = 14 - 200$ であり, それらの酸化物 Al_NO も微量ながら観察された (図 5.3 の挿入図). ナノクラスタは反応性が高く, 凝集過程で不純物 (H_2O など) が存在すると即座に反応してクラスタ成長を阻害することが知られているが, 本実験において検出された酸化物の存在量はクラスタに比べて一桁以上小さいため凝集過程には影響していないと考えられる. 小さなクラスタ ($N \leq 13$) が検出されなかったのはイオン化エネルギーと検出効率 (生存率) のためと思われる. Schriver らによって決定されたアルミニウムクラスタのイオン化エネルギー [60] によると Al_N ($N = 3 - 6$, 及び 8, 9, 13) のイオン化エネルギーは ArF エキシマレーザの光子エネルギーよりも高く, イオン化されない. また, $N = 7, 10 - 12$ のクラスタはイオン化されうるが, 図 5.4 の各クラスタの検出効率 (生存率) に示すように初速度が 2000 m/s 以上の成分のみしか検出することができない. 後に粒子速度計測で示すように粒子速度は 1800 m/s 前後であるため, 検出されなかったと考えられる. サイズ 14 以上のクラスタは ArF エキシマレーザの光子エネルギーよりもイオン化エネルギーが小さいため, 単光子過程でイオン化を行うことができる. サイズ 200 を超える大きなクラスタが存在する可能性もあるが, 本実験装置では粒子速度が 1800 m/s 前

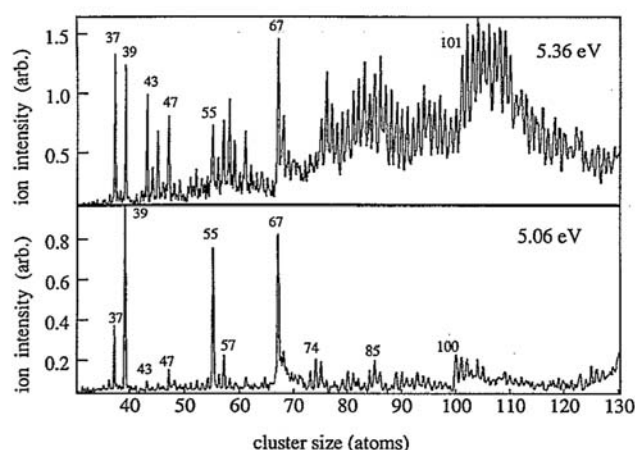


図 5.5: Pellarin らによるアルミニウムクラスターイオンの TOF 質量スペクトル [94]. イオン化レーザーの光子エネルギーとして 5.03 eV および 5.36 eV を用いている.

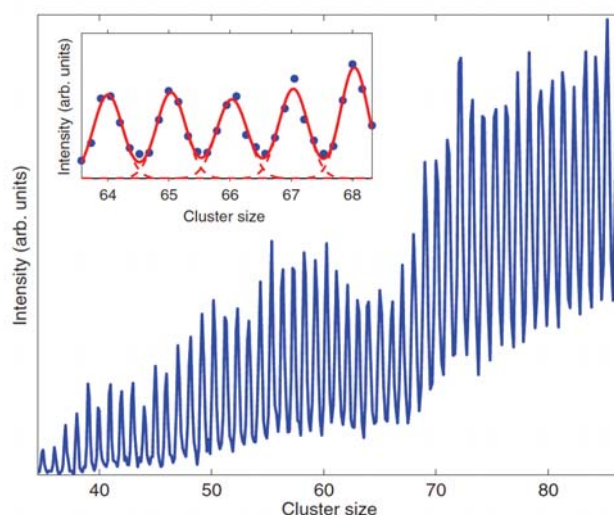


図 5.6: Halder らによって取得されたマグネトロンスパッタリング法で生成されたアルミニウムクラスターの質量スペクトル [95]. (イオン化レーザー波長: 216 nm)

後となると生存率が著しく低下するため検出できなかったと推測される. 本研究において興味のあるサイズ 100 以下においては図 5.4 においてわかるように 1000-2000 m/s の粒子速度範囲でロスなく粒子を検出器まで誘導することができる. 速度計測の結果において示すように, 本実験においてクラスターの粒子速度はおおよそ 1800 m/s で均一であるため, 興味のあるクラスターサイズ (< 100) においてはサイズ分布に対する粒子のロスによる影響は取り除くことができていると思われる.

図 5.3 では C_{60} のように極端に存在量が大きくなるクラスターは存在しないが, サイズ分布に局所的な起伏が存在し $N = 40, 55, 70$ 付近で極大となっている. 観察されるクラスターイオンのサイズ分布の起伏は各クラスターの存在量およびイオン化断効率の両方を

反映していると考えられる。Pellarin らは 5.06 eV から 5.36 eV の間でイオン化レーザーの光子エネルギーを変化させて各サイズのクラスターイオンの強度変化を調べることで、サイズ 35-115 のアルミニウムクラスターのイオン化エネルギーを決定し、サイズ 35-115 の範囲で 5.03 eV から 5.25 eV の間で変化していることを明らかにした。イオン化レーザーの光子エネルギーが 5.36 eV の時には、この範囲のアルミニウムクラスターは全てイオン化可能であるが、特定サイズ ($N = 37, 39, 43, 47, 55, 67$ など) のクラスターの信号強度が強くなっていた (図 5.5)。これは我々の実験で見られたなだらかな起伏のある質量スペクトルとは大きく異なっている。イオン化閾値付近では光子エネルギーがクラスターのイオン化エネルギーよりも大きいほどイオン化断効率も増加するため、イオン化エネルギーの低いクラスターほど強い信号が観察される。5.36 eV のレーザー光子エネルギーではイオン化エネルギーが高いクラスターと低いクラスターとで大きくイオン化断効率が異なるためイオン化エネルギーの変化が観測されるクラスターイオンのサイズ分布に強く反映されたと考えられる。一方、我々の実験では光子エネルギーがクラスターのイオン化エネルギーよりも 1 eV 近く高いため、クラスターサイズに対するイオン化エネルギーの変化はせいぜい 0.1 eV 程度と小さいためイオン化断面積の変化がサイズ分布に与える影響は小さいと思われる。実際、Halder らは Pellarin らの実験に比べて高い光子エネルギー (5.74 eV) のイオン化レーザーを用いて得られたアルミニウムクラスターイオンの質量スペクトルを得ており (図 5.6)、本実験で得られた質量分布の起伏形状と類似している。したがって、本実験で得られたクラスターイオンのサイズ分布に見られる起伏はイオン化断面積の依存性の影響は小さく、各サイズのクラスターの存在量を反映していると思われる。

サイズ分布は $N = 40, 55, 70$ 付近で極大値をとっており、これらのクラスターが他のクラスターよりも生成されやすいことがわかる。生成エネルギーが周辺サイズよりも低いクラスターのほど生成されやすいため、クラスターの生成エネルギーはサイズ 40, 55, 70 付近で極小値を取っていることになる。一般にクラスターの物性の変化はクラスターの分子構造および価電子の殻構造により周期的な変化が現れることが報告されている。価電子による殻構造は Knight らによりナトリウムクラスターにおいて発見され [96]、銀や銅といった貴金属クラスター [97, 98] の物性を支配していることがわかっている。Spherical jellium model によるとクラスターが持つ価電子の合計 n が閉殻構造を満たすような場合 ($n = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, \dots$) に安定性が高くなることが知られている。一方で、バリウムやカルシウムといったアルカリ土類金属クラスターは正二十面体構造において安定となり、物性が分子構造によって支配されていることがわかっている [99, 59]。アルミニウムにおいて分子構造と価電子の殻構造のどちらがクラスター物性を支配しているかについては幾つかの研究が行われている。我々の実験で観察されたような小さなアルミニウムクラスターについては、Jarrold らによるサイズ 80 以下のアルミニウムイオンの希薄ヘリウムガス中における移動度の計測が行われた。特定サイズのクラ

スター ($N = 27, 29, 40, 46$) やサイズ 50 以上のアルミニウムクラスターには 2 種類の構造異性体が存在し室温付近において構造遷移が生じることが示唆された [100]. また, 安定なクラスターにおいてはクラスターの体積が小さくなるため移動度が増加すると考え, サイズ 7, 14, 31, 46, 67 において周囲のサイズのクラスターよりも安定であると判断された. Jarrold らはクラスターの安定性を決定しているのが分子構造であるのか価電子の殻構造であるのかを検討した. 分子構造が面心立方格子を取る場合, 充塞が生じるサイズ 13 や 55 のアルミニウムクラスターにおいて移動度は増加するはずである. しかし, サイズ 13 のアルミニウムクラスターにおいては実験結果と傾向は一致しているがサイズ 55 のクラスターにおいては全く逆の傾向となっていた. 小さなクラスターの分子構造は分子配置がバルクにおける安定構造である面心立方構造から大きくゆがめられていると考えられる. 一方, 価電子の閉殻を考えた場合, クラスターサイズが 7 と 14 の場合には調和振動子 (二次関数型) ポテンシャルを仮定した時に閉殻する価電子数 (20, 40 electrons) と一致していた. その他のサイズに対しては一致していないが, ポテンシャル形状が角型形状であるとするサイズ 31, 46, 67 における移動度の上昇を価電子の閉殻 (それぞれ 92, 138, 198 electrons) で説明することができる. したがって, サイズ 100 以下のアルミニウムクラスターにおいては価電子の殻構造が安定性を決定する要因だと考えられる. 我々の実験で得られたサイズ分布と比較してみると, サイズ 7 や 14 については KrF エキシマレーザーをイオン化レーザーとして得たサイズ分布 (図 5.18) からアルミニウムクラスターが高い安定性を持っていることは確認できている. サイズ 67 については我々の実験におけるサイズ 70 付近の極大と一致している. しかし, サイズ 31, 46 については我々の実験において安定だと判定されたサイズ 40, 55 とは一致しておらず価電子の殻構造のみでは説明できない. 大きなアルミニウムクラスター ($250 < N < 10000$) に関しては Martin らによってクラスター物性が分子構造に支配されていると示されている [101]. バルクのアルミニウムの結晶構造である面心立方格子は八面体サイトによって構成されることから, クラスターにおいてもバルクと同様の構造をとろうとすることがわかる. Baguenard らによるさらなる研究によって, $N > 250$ の大きなアルミニウムクラスターの物性は生成される蒸気温度が室温程度 (273 K) である場合には八面体の分子構造によって特徴付けられる周期性に支配され, 高温の場合 (473 K) の時には価電子による殻構造による周期性が支配していることが明らかにされた [102]. この変化は低温状態ではアルミニウムクラスターが固体的な性質を持っていたのに対し, 高温状態では液滴的な性質を持つようになったためと解釈されている. クラスターの構造を決定する要因は温度にも依存するため, Jarrold らの実験における安定なクラスターサイズと我々の実験における安定なクラスターサイズが一致しなかったと考えられる.

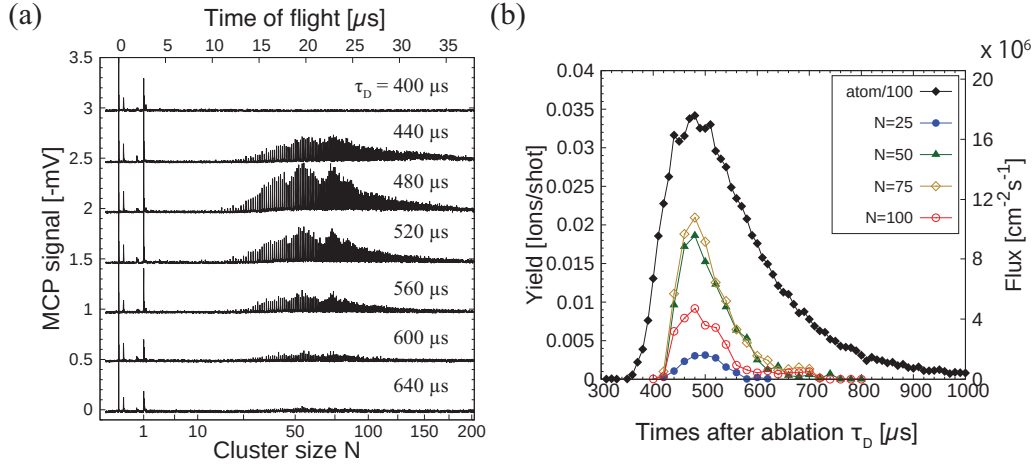


図 5.7: (a)TOF 波形の時刻 τ_D に対する変化. (b) アルミニウム原子イオンおよびアルミニウムクラスターイオン ($N = 25, 50, 75, 100$) のフラックス波形. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, $I_I = 0.6 \text{ mJ/cm}^2$). 収量からフラックスへの換算にはビーム速度として 1800 m/s , イオン化効率として 7% を用いている.

5.1.2 TOFMS によるクラスターイオンのフラックス波形計測

図 5.7(a) に TOF 波形の時間変化を示した. クラスターの信号は $400 \mu\text{s}$ 付近から見え始めて $700 \mu\text{s}$ 付近には見えなくなっている. サイズ分布形状は観察時刻には大きく影響されないように見える. 各時刻における各サイズのクラスター信号強度は対応するピークの強度をガウシアンフィッティングによって抽出することで得ることができる. 図 5.7(b) はアルミニウム原子イオンおよびアルミニウムクラスターイオン ($N = 25, 50, 75, 100$) の各時刻の信号強度をプロットすることによって構成した収量波形である. ここで, 収量波形という言葉を使っているが, イオン化レーザー照射部における各粒子の存在度の時間変化を表している. 縦軸の収量はイオン数となっているが, これは MCP に飛来したイオンが MCP によって 5×10^7 のゲインを得た信号波形を観察していると仮定して換算している. フラックスに換算するためにはイオン化レーザー照射体積 V とイオン化確率 p , 粒子速度 U を考慮する必要がある. イオン化レーザー照射体積は 5 mm^3 であり, イオン化確率については 5.1.4 節の議論より 7% としており, 粒子速度に関しては 5.1.3 節において決定した 1800 m/s を用いている. 収量 Y からフラックス F に換算するための式は

$$F = nU = \frac{Y}{pV} \times U \quad (5.3)$$

となる. n は計測点におけるクラスターの数密度である. アルミニウム原子およびクラスターの収量波形は $500 \mu\text{s}$ 付近において最大値を取っている. アルミニウム原子の収量波形ピーク強度は各サイズのクラスターとのピーク強度は 100 倍ほど大きい. 収量波形とし

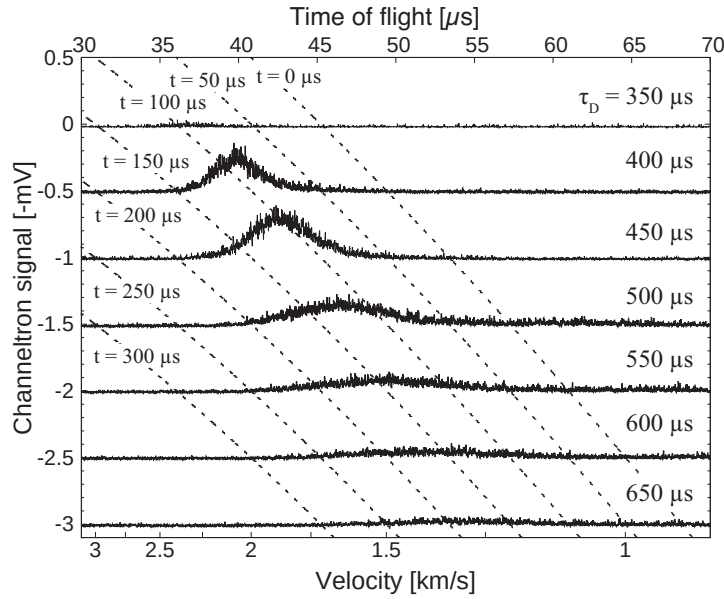


図 5.8: 粒子速度計測によって得られた電流波形 ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, $I_I = 2.6 \text{ mJ/cm}^2$)

ではクラスターのパルス幅 (FWHM) がクラスターサイズにかかわらず $100 \mu\text{s}$ 程度であるのに対して、アルミニウム原子のパルス幅は $200 \mu\text{s}$ と大きく、また裾が 1 ms まで伸びている。このような原子とクラスターの収量波形パルス幅の違いは次の節で説明する粒子速度計測の結果から理解できる。

5.1.3 粒子速度計測

粒子速度計測では中性粒子ビームへのイオン化レーザー照射によって生成されたイオンを中性粒子ビームと同軸状に設置されたチャンネルトロンによって検出することで、レーザー照射から検出されるまでの飛行時間から中性粒子が最初に持っていた速度を算出する。本実験ではイオン化レーザーは TOF 加速ギャップの中心 (クラスター源ノズル出口から 60 cm 下流) に照射しており、チャンネルトロンはそこから 15.5 cm 下流に位置している。チャンネルトロンの検出面は非常に小さいためイオン収集電極に -100 V の電圧を印加することによりイオンビームを検出面に誘導している。図 5.8 は粒子速度計測によって得られたイオン電流波形である。時刻 τ_D はアブレーションレーザーの照射からイオン化レーザーの照射までの時間差を表しており、各時刻の電流波形はイオン化レーザーによってイオン化された瞬間の粒子速度分布を反映している。グラフ上部はイオン化レーザー照射からチャンネルトロンで検出されるまでの飛行時間になっており、グラフ下部の速度は飛行時間から換算された粒子速度である。チャンネルトロンおよびイオン収集電極周辺には強い電界が存在するため、粒子種によって初期速度と飛行時間の関係は異なってくる。

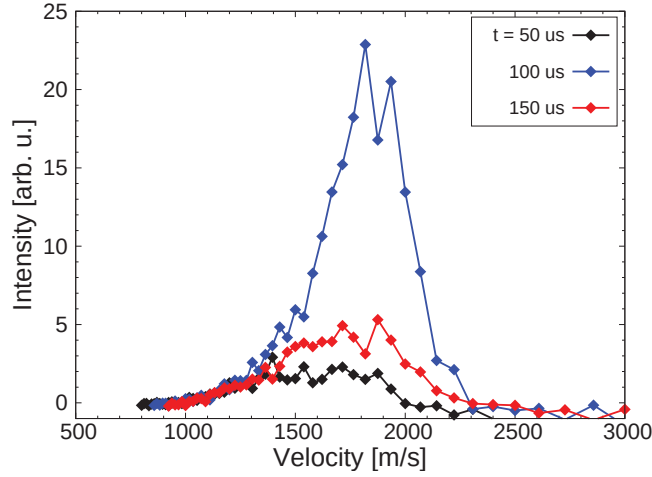


図 5.9: 粒子速度計測で得られた電流波形から再構築された各放出時刻 t にクラスター源を出発したアルミニウム原子の速度分布. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, $I_I = 2.6 \text{ mJ/cm}^2$)

しかし、中性粒子ビームを構成する粒子の大半はアルミニウム原子であることは TOF 計測から分かっているため、アルミニウム原子イオンの速度分布を調べていると考えても良い。アルミニウム原子の初期速度とアルミニウム原子イオンの飛行時間の関係を、数値計算によって算出している。アルミニウム原子速度は全体としては 1 km/s から 2.5 km/s の間に分布しており、早い時間ほど高速の原子が飛来し、遅い時間になるにつれて低速の原子が多くなっていることがわかる。ここで注意しなければならないのは、このことがクラスター源を早く出た粒子ほど高速の粒子が多いことを表しているわけではないことである。例えば時刻 $400 \mu\text{s}$ の波形では $1.75\text{-}2.5 \text{ km/s}$ の粒子が飛来しているが、クラスター源を早い時刻に出発した低速度 (1.75 km/s) の粒子と遅い時刻に出発した高速度 (2.5 km/s) が同時 ($\tau_D = 400 \mu\text{s}$) にイオン化レーザー照射位置に飛来したことを表している。

我々にとって有益な情報を持つのはクラスター源から放出された瞬間に粒子が持っている速度分布である。各時刻 τ_D に検出されたある速度 v を持つ粒子がクラスター源を出発した時刻 t (放出時刻) は、クラスター源-イオン化レーザー照射位置間距離 L を用いることで

$$t = \tau_D - L/v \quad (5.4)$$

と計算することができる。図 5.8 に放出時刻 t と飛行時間の関係を斜めの曲線として示した。曲線と信号波形のベースラインとの交点における信号強度がある放出時刻 t に放出された速度 t の粒子の存在量を表す。ほとんどの粒子が $50\text{-}150 \mu\text{s}$ の $100 \mu\text{s}$ 間にクラスター源から放出されていることがわかる。

各時刻 τ_D の電流波形から特定の放出時刻 t にクラスター源を出発したアルミニウム原子の成分を抽出することによってクラスター源出口におけるアルミニウム原子の速度分

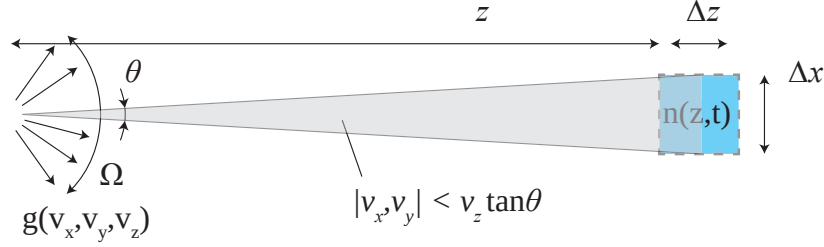


図 5.10: クラスター収量計測および粒子速度計測において実験配置 (イオン化レーザー照射領域サイズ) によって生じる検出粒子の立体角への制限.

布を構築することができる. 図 5.9 は各放出時刻 t にクラスター源を出発したアルミニウム原子の速度分布である. 時刻 $t = 100 \mu\text{s}$ に最も大量のアルミニウム原子が放出されている.

得られた速度分布からクラスター源出口におけるアルミニウム蒸気の熱力学的な状態を推測することができる. そのためには以下のような仮定が必要となる.

- **粒子源が熱平衡状態にある**

アルミニウム蒸気中の原子間の衝突が十分に存在し, 熱力学的状態が定まっている場合, 原子速度の確率速度分布はボルツマン分布に従う. ノズル噴流の場合にはジェットの流速が並進速度 v_0 として加わるためアルミニウム原子の確率速度分布 $g(v_x, v_y, v_z)$ は以下のような shifted-maxwellian となる.

$$g(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2)}{2k_B T} \right]. \quad (5.5)$$

- **粒子源を点源とみなすことができる.**

図 5.10 のようにスキマーを通過してイオン化領域に到達できるような粒子の放出源はノズル中心のごくわずかな範囲に制限されているため, 粒子源を点源とみなすことができる. ここで, 初速度 v_z で放出された粒子をイオン化領域において観測したときの粒子密度 $G(v_z)$ は粒子源における確率速度分布 $g(v_x, v_y, v_z)$ を用いて

$$G(v_z) = N \int_{-v_z \tan \theta}^{v_z \tan \theta} dv_x \int_{-v_z \tan \theta}^{v_z \tan \theta} dv_y g(v_x, v_y, v_z) / \Delta x \Delta y \Delta z \quad (5.6)$$

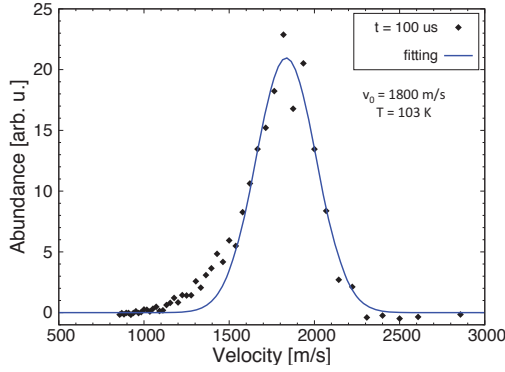


図 5.11: 時刻 $t = 100 \mu\text{s}$ に放出された原子の速度分布の shifted-maxwellian によるフィッティング. 並進速度 v_0 および温度 T をそれぞれ 1800 m/s と 103 K とした時に最もよく一致した.

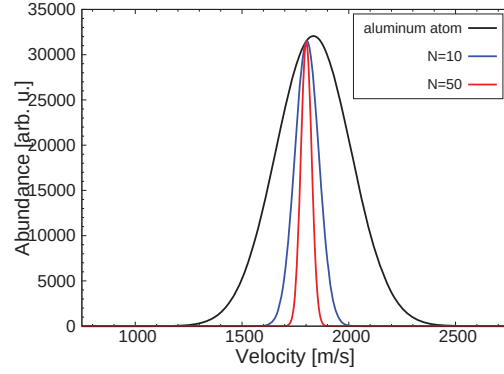


図 5.12: 並進速度 v_0 と温度 T をそれぞれ 1800 m/s と 103 K とし、アルミニウム原子、クラスター ($N=10, 50$) の shifted-maxwellian 速度分布を描画した.

と表せる. N は粒子源における粒子数であり, θ は粒子源から見たイオン化領域の立体角である. 点源からの粒子の放出角 Ω よりも θ が十分に小さければ, 式 5.6 内の積分範囲において被積分関数は一定値であるとみなすことができる. よって, $G(v_z)$ は以下のように簡単となる.

$$G(v_z) \sim N(2v_z \tan \theta)^2 g(0, 0, v_z) \Delta x \Delta y \Delta z \propto v_z^2 g(0, 0, v_z) \quad (5.7)$$

ここで求めた $G(v_z)$ によって粒子速度計測で得られた速度分布を構成することができると思われる.

図 5.11 のように時刻 $t = 100 \mu\text{s}$ に関して式を用いてフィッティングを行ったところ, ジェットの並進速度 v_0 および温度 T が 1800 m/s と 103 K で最もよく一致した. クラスター源のノズル出口においてアルミニウムクラスターも同じ並進速度および温度を持っていると仮定したとき, アルミニウムクラスター ($N = 10, 100$) の速度分布は図 5.12 のようになる. 熱速度広がり分子質量が大きいほど小さくなるため, サイズの大きなアルミニウムクラスターほど速度分布の広がりが小さくなる. アルミニウムクラスター ($N = 50$) では速度分布は 1800 m/s を中心に 100 m/s 程度の広がりとなっている. 図 5.4 に示したように本実験では速度 1000 m/s から速度 2000 m/s のクラスターイオンを分析可能であるため, イオン化したクラスターを取り逃がしなく検出することができていることが確認できた.

クラスター源出口におけるアルミニウム蒸気温度が ~ 100 K と見積もることができたことで, 滞留室内におけるアルミニウム蒸気温度を見積もることができる. アルミニウム蒸気はノズルから噴出する過程で断熱膨張し, 急激に冷却される. 2.4 節で述べたように滞留室内における温度 T_0 およびノズル出口における温度 T はノズル形状によって決

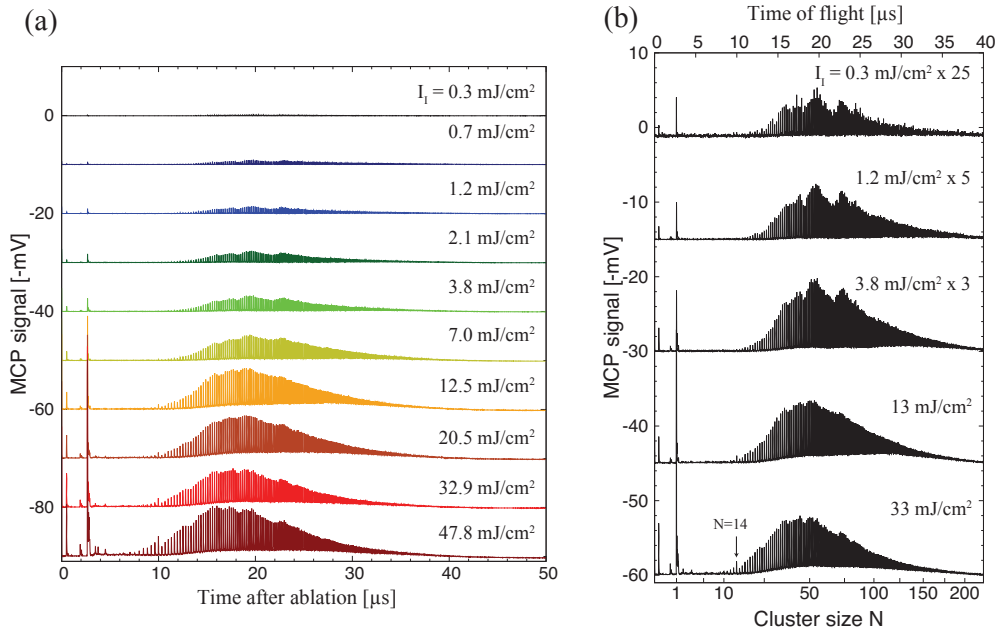


図 5.13: ArF エキシマレーザーのレーザーフルエンスに対するクラスターの質量分布の変化. (a) 規格化無し. (b) 規格化あり. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$, $\tau_D = 480 \mu\text{s}$)

まっており，式 (2.27) および式 (2.32) を用いることで計算することができる．本実験で用いたノズルはスロート直径 1.5 mm，出口直径 8.9 mm であるためスロート部と出口部の断面積比 (A/A^*) は ~ 34.9 である．断面積比 A/A^* とマッハ数 M の関係式である式 (2.27) より出口におけるマッハ数は 8.0 と見積もられる．ここで流体のマッハ数 M と流体の温度の関係式 (2.32) を用いることで滞留室内における蒸気温度 T_0 とノズル出口における流体の温度 T の比 (T/T_0) はおよそ 0.045 と見積もられる．出口におけるアルミニウム蒸気温度が 100 K 程度なので滞留室内におけるアルミニウム蒸気の温度は $\sim 2200 \text{ K}$ と見積もることができた．アルミニウムの気液相転移温度は 2793 K であり滞留室内におけるアルミニウム蒸気温度はこれよりも小さくなっている．したがって，アルミニウムクラスターの生成・成長は滞留室内ですでに始まっていることがわかる．

5.1.4 イオン化レーザーフルエンス依存性

一般にクラスターの解離エネルギーはイオン化エネルギーよりも低いために，レーザー照射によるイオン化においてはクラスターの解離反応が観察したクラスターサイズ分布に影響を与えないようにイオン化レーザーの強度は適切に選ぶ必要がある．図 5.13(a) は ArF エキシマレーザーフルエンスを変化させた時のアルミニウムクラスターの質量分布の変化である．レーザーフルエンスが大きくなるにつれて信号強度が大きくなっている

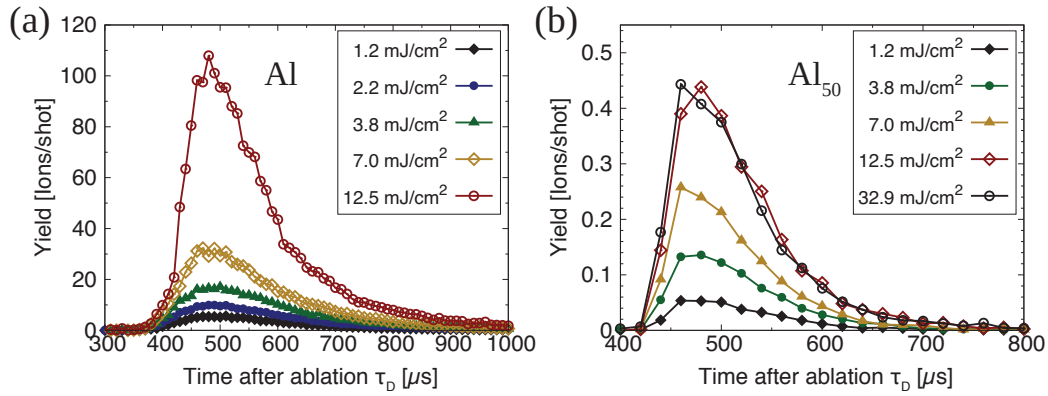


図 5.14: (a) アルミニウム原子および (b) アルミニウムクラスター (Al_{50}) におけるイオン化レーザーフルエンス (ArF モード) に対する収量波形の依存性. ($I_A = 130 \text{ J}/\text{cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$)

ことがわかる. レーザーフルエンスが小さい時の質量分布形状を見やすくするために図 5.13(b) に強度を規格化した信号波形を示した. レーザーフルエンスが増加するにつれてわずかながら、クラスターサイズ分布が小さな方にシフトしていく. これは光解離によるクラスターの崩壊が生じているためと考えられる. アルミニウムクラスターの解離エネルギーはイオン化エネルギーよりも低く, クラスターサイズが 30 から 3000 の間で 2.87 eV から 3.35 eV の間の値となる [103, 104, 105]. クラスターのイオン化が起きている際には同時に解離も起きていると考えられる. $3.8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下のレーザーフルエンスでは起伏構造が確認できるがそれ以上のレーザーフルエンスでは起伏構造が見られなくなる. これは, 多重に解離現象が起きているために起伏が均されたためと思われる. また, レーザーフルエンスが高いほどサイズ 14 のアルミニウムクラスターのピークが顕著に見られるようになり, 解離した際に生じる破砕としてサイズ 14 のアルミニウムクラスターが生じやすいことがわかる. 図 5.14 にアルミニウム原子およびアルミニウムクラスター ($N = 50$) の収量波形のイオン化レーザーフルエンスの変化を示した. アルミニウム原子の収量波形はレーザーフルエンスが $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下では相似形を保ちながら増加している. しかし, $12.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ においては収量波形のピークの尖塔性が顕著になっている. 一方で, アルミニウムクラスター ($N = 50$) では $12.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ までは波高が増加しているが, それ以上のレーザーフルエンスでは波高は増加せず形状も変化しない. 図 5.15 は収量波形を時間積分することで求めたアルミニウム原子および各サイズのクラスターの積算収量である. アルミニウム原子の収量はイオン化レーザーエネルギーに応じて増加している. $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下のレーザーフルエンスではサイズ 50, 100 のクラスター収量は線形的に増加するがそれ以上のフルエンスでは増加しなくなる. 図 5.16 に示すように 193 nm 付近の光子に対するアルミニウム原子のイオン化断面積は 50 Mb ($0.5 \text{ \AA}^2$) 程度であり, アル

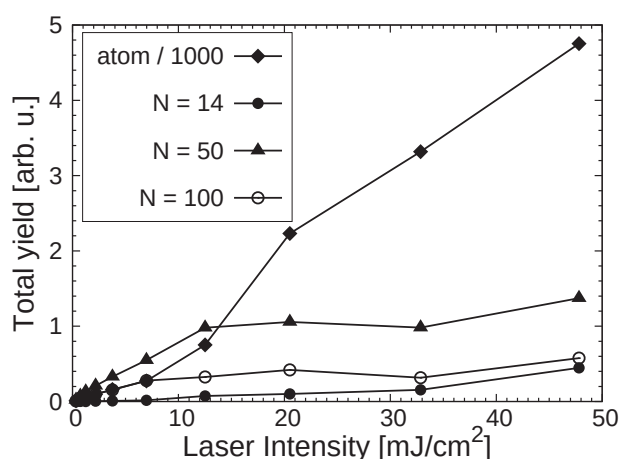


図 5.15: ArF エキシマレーザーのレーザーフルエンスに対する各サイズのクラスターにおける積算収量の変化. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$)

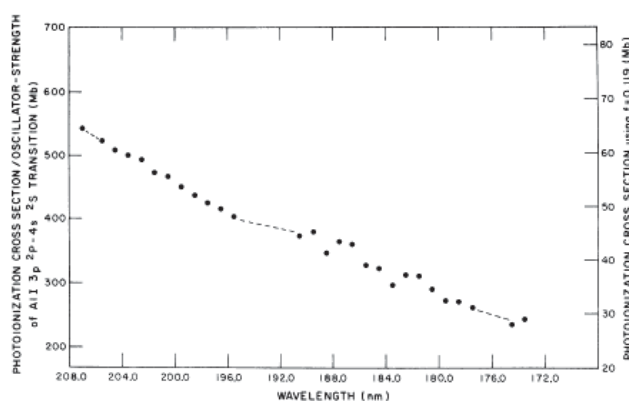
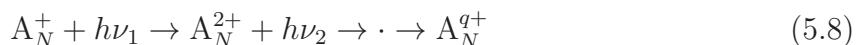


図 5.16: J.L. Kohl らによって計測されたアルミニウム原子のフォトイオン化断面積の波長依存性 [106].

ミニウムクラスターではイオン化エネルギーはアルミニウム原子よりも低く、粒子直径も大きいためさらに大きなイオン化断面積を持つと考えられる。レーザーフルエンスが 10 mJ/cm^2 を超えると 1 Å^2 あたりに一つの光子が通過することになるため、ほぼすべてのアルミニウムクラスターがイオン化されるだろう。したがって、 10 mJ/cm^2 以上のレーザーフルエンスでクラスターイオン収量が増加しなくなるのはイオン化が飽和したためと考えられる。これ以上のレーザーフルエンスは解離を引き起こすだけでイオンの収量の増加に寄与しないため、レーザーによるイオン化は 10 mJ/cm^2 以下で行う必要がある。実際、サイズ 14 のアルミニウムクラスターの収量は 20 mJ/cm^2 以上のレーザーフルエンスで急激に増加しており、アルミニウム原子の収量も 10 mJ/cm^2 以下では線形的に増加していたがそれ以上のフルエンスでは非線形に増加している。このことから、 10 mJ/cm^2

以上のレーザーフルエンスでは解離現象が支配的になっていると考えられる。サイズ分布の計測実験では解離とイオン化がともに起こる可能性がある状況下ではクラスターサイズの変化が観測するサイズ分布に影響を及ぼしてしまうため、一つのクラスターに作用する光子が2つ以上にならない程度に十分に小さなレーザーフルエンスを用いる必要がある。本研究では、ArF エキシマレーザーのフルエンスは 1 mJ/cm^2 以下としている。イオン収量からフラックスへの換算を行う際に用いるイオン化効率には各照射フルエンスにおけるイオン収量と飽和収量 (20 mJ/cm^2 における値) との比率とする。

適切なフォトンエネルギーとフルエンスを持つレーザーによるイオン化は、クラスターを解離させずにイオン化する効率の良い方法であることがわかる。クラスターにフォトンが入射した場合、クラスターが持つ電子と相互作用し、電子が高いエネルギー状態に励起される。電子のエネルギーがクラスターの内部エネルギー (振動準位や回転準位) に緩和し、結合エネルギーよりも大きな振動エネルギーを持つ状態が生じると解離が生じる。しかし、クラスターのイオン化エネルギー以上のエネルギーを持つフォトンにより電子を励起すれば、エネルギーを受け取った電子はクラスターの内部エネルギーを増加させることなく真空中へ放出されるためクラスターを解離させることはない。クラスターの多価イオン生成においてクラスターイオンの解離を極力避けながら多価を達成する方法として、



のように価数ごとに適切なフォトンエネルギーのレーザーを選びながら逐次的にフォトイオン化するのがよいと考えられる。しかしながら、価数が大きくなるごとにクラスターのイオン化エネルギーは増加するため必要となるフォトンエネルギーも高くなる。高い価数を達成するためには高いフォトンエネルギー (短波長) のレーザーが必要となる。

5.1.5 多光子吸収過程によるイオン化

多光子吸収によるイオン化についても調べるため KrF エキシマレーザー (248 nm) によるイオン化を行った。KrF エキシマレーザーのフォトンエネルギーは 5.00 eV である。クラスターのイオン化エネルギーがこの値より下回るのは $N > 150$ であるため [107], それ以下のサイズのクラスターのイオン化には二光子が関与しなければならない。図 5.17 は KrF エキシマレーザーによってイオン化された低質量分子の質量スペクトルである。ArF エキシマレーザーを用いたときにはアルミニウム原子のピークのみが見られたが、KrF エキシマレーザーではアルミニウム原子 (Al) とアルミニウムダイマー (Al_2) 及びそれらの酸化物 (AlO^+ , Al_2O^+) のピークも強く見えている。ArF エキシマレーザーでアルミニウムダイマーのピークが観察されないのはイオン化エネルギーが 6.42 eV であり、フォトンエネルギーよりも高いためである。アルミニウムダイマーや酸化物のピークが見えるのはそれらの分子が 5.0 eV 付近に共鳴準位を持っているためかもしれない。アルミニウム原子

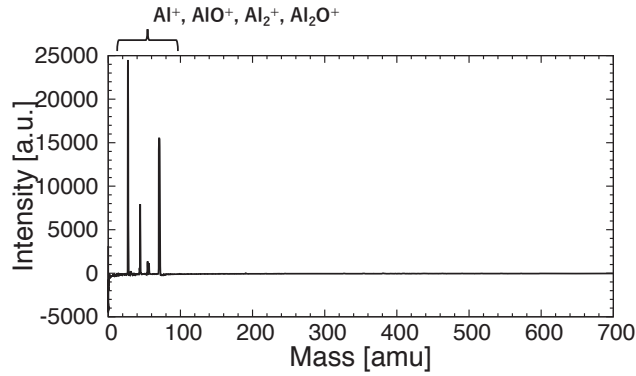


図 5.17: KrF エキシマレーザーによって得られた低質量分子の質量スペクトル. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 80 \text{ mJ/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 0.9 \text{ MPa}$, $\tau = 500 \mu\text{s}$)

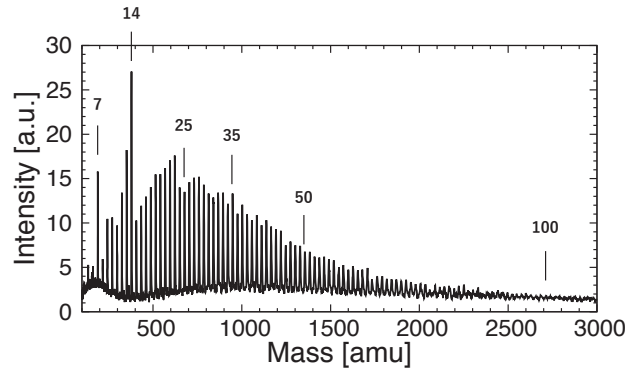


図 5.18: KrF エキシマレーザーによって得られた高質量分子の質量スペクトル. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 80 \text{ mJ/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 0.9 \text{ MPa}$, $\tau = 500 \mu\text{s}$)

が基底準位 ($3s^23p$) とのエネルギー差が 5 eV 付近となる電子配置は $3s^25p$ の 4.993 eV であるが、この準位は禁制遷移であるため光学的に励起できない。したがって、アルミニウム原子が二光子吸収でイオン化されるためには一つ目の光子で仮想準位に励起されて二つ目の光子でイオン化されることになる。仮想準位の励起寿命は極めて短いためこのようなイオン化の確率は非常に小さい。そのため、アルミニウム原子のイオン化効率は ArF エキシマレーザーを用いた場合に比べると非常に小さい。もしアルミニウムダイマーなどの分子が 5 eV 付近に共鳴準位を持っていたならば、比較的励起寿命の長い共鳴準位を經由して二光子でイオン化することが可能である。その場合、共鳴準位の励起寿命が長いほどイオン化の効率が向上するため、低質量の分子のイオン化効率がアルミニウム原子のイオン化効率よりも圧倒的に大きくなることがありうる。このようにして、ArF エキシマレーザーによるイオン化ではアルミニウム原子イオンの信号に対して観察できないほど小さかった低質量分子のピークが、KrF エキシマレーザーではアルミニウム原子のピークと

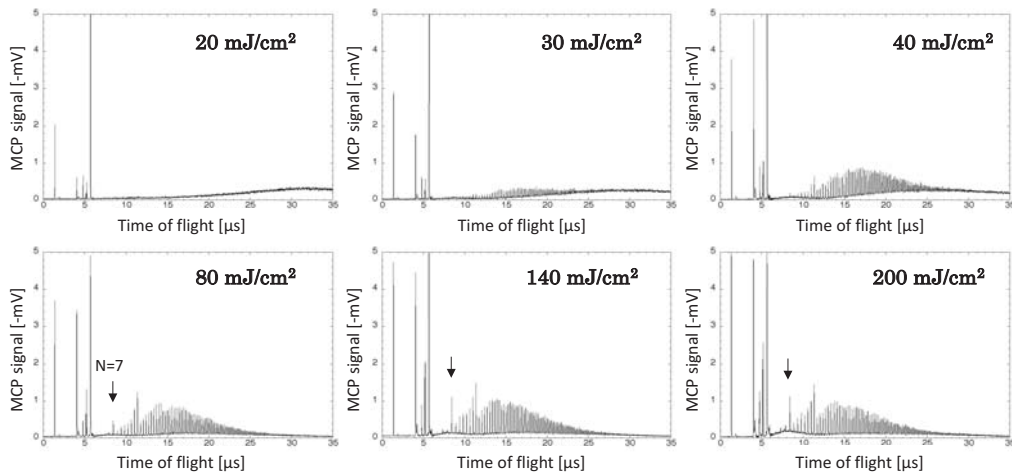


図 5.19: KrF エキシマレーザー照射フルエンス依存性. ($I_A = 130 \text{ J/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 0.9 \text{ MPa}$, $\tau = 500 \text{ μs}$)

同程度の信号強度として観察されたと考えられる。

アルミニウムトリマー (Al_3^+) やそれ以上のサイズのクラスターはこれらの信号に比べて非常に小さく、ダイナミックレンジを小さくしなければ観察することができない。

図 5.18 はダイナミックレンジを小さくした際に見られるサイズの大きなアルミニウムクラスターの信号である。クラスターの微弱な信号が低質量イオンの強い信号で乱されないように 500 V の偏向電場を印加している。サイズ分布は一コブの山となっており、サイズ 4 から 100 程度まで広がっていてサイズ 23 付近で極大となっている。ArF エキシマレーザーではサイズ 200 程度まで観察できたことを考えるとサイズ 100 以上のアルミニウムクラスターは KrF エキシマレーザーによるイオン化効率が小さいと考えられる。クラスターサイズが大きくなるにつれてクラスターが持つエネルギー準位の密度は増加してバンド構造を形成すると考えられる。基底状態よりも光子エネルギー分だけ高い位置にバンドが存在すれば、そのバンドを経由して二光子吸収のイオン化を行うことができる。サイズ 100 以下のクラスターが KrF エキシマレーザーでイオン化ができたのは、基底状態よりも 5 eV 高いエネルギーを持つバンドが存在したためと考えられる。一方、サイズ 100 以上のクラスターがイオン化できなかったのは励起可能なバンドが存在しなかったためと考えられる。

図 5.19 は KrF エキシマレーザーにおけるイオン化レーザー照射フルエンス依存性である。照射フルエンスが大きくなるにつれてクラスターの信号強度は強くなっている。しかし、 40 mJ/cm^2 以上の照射フルエンスでは信号強度の増加は小さくなる。 $N = 14$ 以下のクラスターの信号強度が強くなっていることから解離現象が非常に盛んになっていると考えられる。

図 5.20 は KrF エキシマレーザーの照射タイミングを変えた時の TOF 信号の変化であ

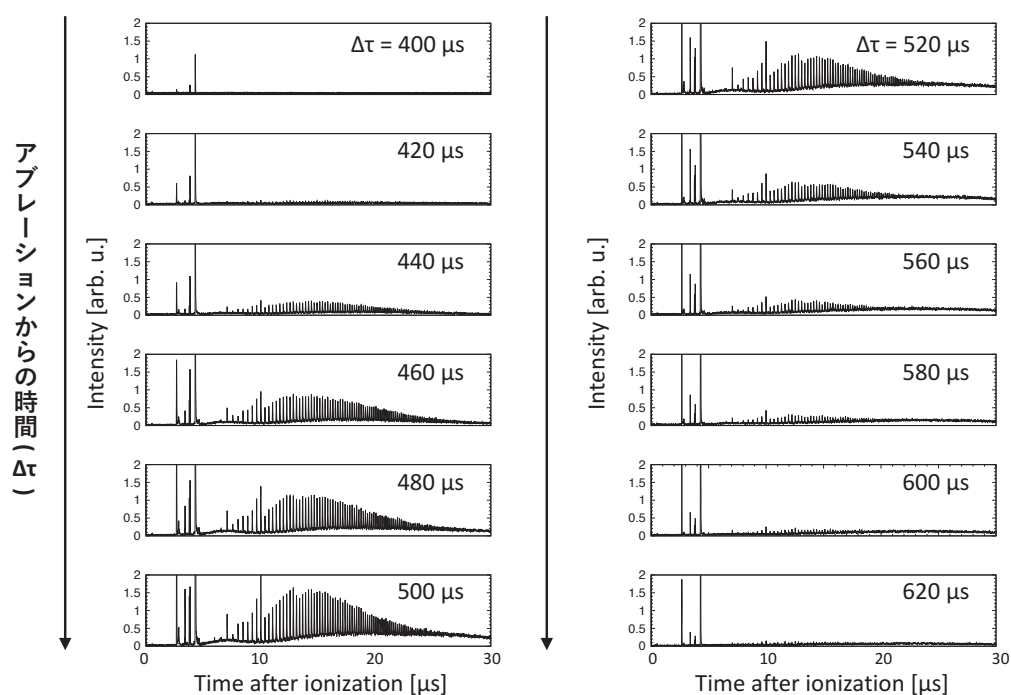


図 5.20: KrF エキシマレーザーを用いて取得した TOF 信号の時間変化.($\phi 2$ コニカルノズル, $P_{\text{He}}=0.9$ MPa, $I_A=130$ J/cm², 積算 512 回)

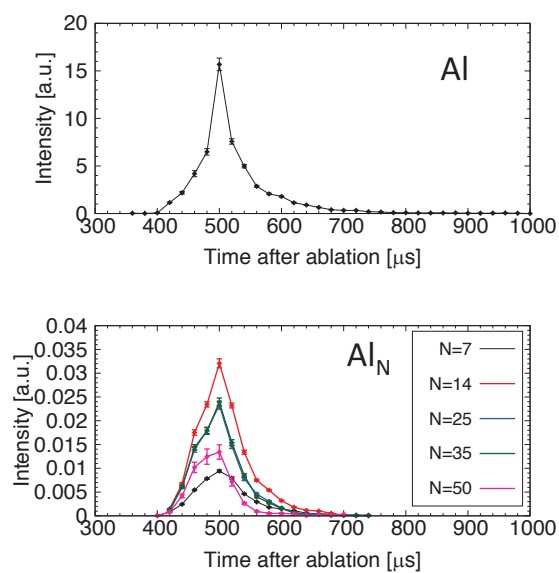
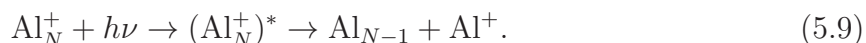


図 5.21: KrF エキシマレーザーによって取得されたアルミニウム原子およびクラスター ($N = 14, 25, 35$) の収量波形.($\phi 2$ コニカルノズル, $P_{\text{He}}=0.9$ MPa, $I_A=130$ J/cm², 積算 512 回)

る．時刻 $\Delta\tau$ はアブレーションレーザーとイオン化レーザーの照射の時間差を表している．図 5.21 は各時刻におけるアルミニウム原子およびクラスター ($N = 7, 14, 25, 35, 50$) の強度をプロットした収量波形である． $500\ \mu\text{s}$ 付近で最大値となっている．アルミニウム原子とクラスターともにおおよそ $400\ \mu\text{s}$ から $700\ \mu\text{s}$ にかけて TOF ギャップに飛来している． $500\ \mu\text{s}$ において収量はピーク値をとった．アルミニウム原子とクラスターの収量波形は似た形状をしており，特にサイズ 25 と 35 のクラスターの収量波形はほぼ一致している．クラスターの収量波形については ArF エキシマレーザーを用いて得られた収量波形と大きな差はない．しかしながら，アルミニウム原子の収量波形は ArF エキシマレーザーによって得られた波形よりもパルス幅が短くなっている．KrF エキシマレーザーによってアルミニウム原子をイオン化するには仮想準位を介した多光子吸収が生じる必要があるため非常に困難である．KrF エキシマレーザーによって観察されるアルミニウム原子イオンは，以下のような励起クラスターイオンの解離反応によって生じていると考えれば説明がつく．



アルミニウム原子イオンはクラスターイオンの解離によって生成されるためクラスターの存在量に比例して信号強度が増加する．そのため，アルミニウム原子の収量波形とクラスターの収量波形が一致していると考えられる．アルミニウム原子収量波形を正しく取得するためには十分に光子エネルギーが高い ArF エキシマレーザーを使わなければならないことがわかった．

5.1.6 クラスター核生成理論との比較

滞留室内部のバッファガス圧力は MPa のオーダーであるためバッファガスにより閉じ込められているアブレーション蒸気の圧力も同程度であると思われる．また，節 5.1.3 におけるアルミニウム原子の速度分布解析から滞留室内部における蒸気温度は $2200\ \text{K}$ と見積もられている．これらの温度・圧力から核生成率を見積もってみる．図 5.22 は核生成理論により見積もった単位体積・時間当たりの核生成率である．滞留室内部の典型的な温度，圧力をそれぞれ $2200\ \text{K}$ ， $1\ \text{MPa}$ とすればおおよそ $10^{23}\ \text{cm}^{-3}\mu\text{s}^{-1}$ の核生成が行われる．実験における核生成率を大雑把に評価してみる．アブレーションでは 10^{15} 個程度の原子が蒸発しており，蒸気温度が $2200\ \text{K}$ であると仮定すれば体積は $0.1\ \text{mm}^3$ 程度である．図 5.15 よりアルミニウム原子に対するクラスターの収量比率は $1/1000$ 程度である．実際にはクラスターの方がアルミニウム原子よりも表面積が大きく，イオン化断面積も大きいと予想される．アルミニウム原子に対する各サイズのクラスターの存在比率を $1/10000$ 程度とすると滞留室内部では 10^{13} 個程度のクラスターが生成されたことになる (サイズ 2 からサイズ 100 までのクラスターがそれぞれ 10^{11} 個生成されていると仮定)． 10^{13} 個の

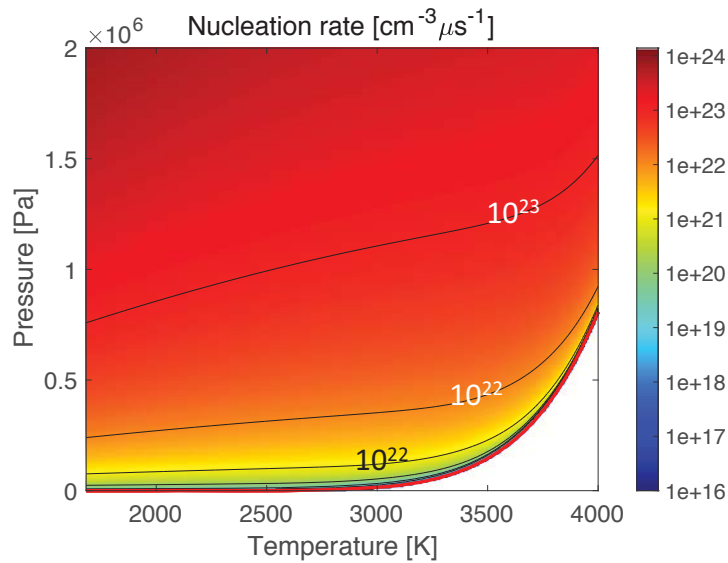


図 5.22: クラスター核生成理論を用いて計算した単位体積・時間当たりの核生成率のカラーマップ。

クラスターが 0.1 mm^3 の体積中で $100 \mu\text{s}$ 程度の間に生成されたと仮定すれば核生成率は $10^{15} \text{ cm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ となる。これはクラスター核生成理論により見積もられた核生成率に対して8桁も小さく、明らかに実験と理論の間で乖離が存在する。このような乖離が生じた原因は、(1) 核生成理論がバルク物質の物性からクラスターの物性を推測していること、(2) クラスター核生成理論は準安定状態を仮定していることにありと推測される。(1) については、核生成理論はあくまでバルクの液滴として扱うことのできる巨視的な(マイクロメートルオーダー)粒子を精度で予測できる理論である。ナノクラスターになると分子構造や電子の殻構造が強く物性を支配するため、潜熱や表面張力などの巨視的な物理量からの予測とは大きくかけ離れた物性になる。最も不安定なクラスターの成長確率がクラスターの核生成率を律速するが、今回仮定した温度・密度は相境界付近からかなり離れた状態であり、過度にナノクラスターの安定性を高く評価していると考えられる。その場合、全てのサイズでクラスターは安定成長を行うことになり、衝突周波数に比例して核生成率が大きくなる。実際のナノクラスターでは、温度・密度よりも各サイズのクラスターの分子構造や電子構造にクラスターの安定性が強く影響を受けており小さなサイズのクラスターの中で比較的不安定なサイズのクラスターにおいて核生成率が律速されると思われる。(2) についてはクラスター核生成理論による予測がよく成り立つのは、蒸気を非常にゆっくりと冷却していき、準安定な過飽和状態を維持されているときである。本実験では、乱流条件にある滞留室中でクラスター生成を行っており、準安定な状態は崩れていると思われる。過飽和状態の蒸気中に擾乱が生じると、過冷却状態の水が急速に凍結するのと同じように、少数の核を中心に蒸気の凝固 (coagulation) が生じ比較的大きな微粒子に

なると思われる。そのような微粒子の形成がナノサイズのクラスターの収量を小さくしている可能性がある。

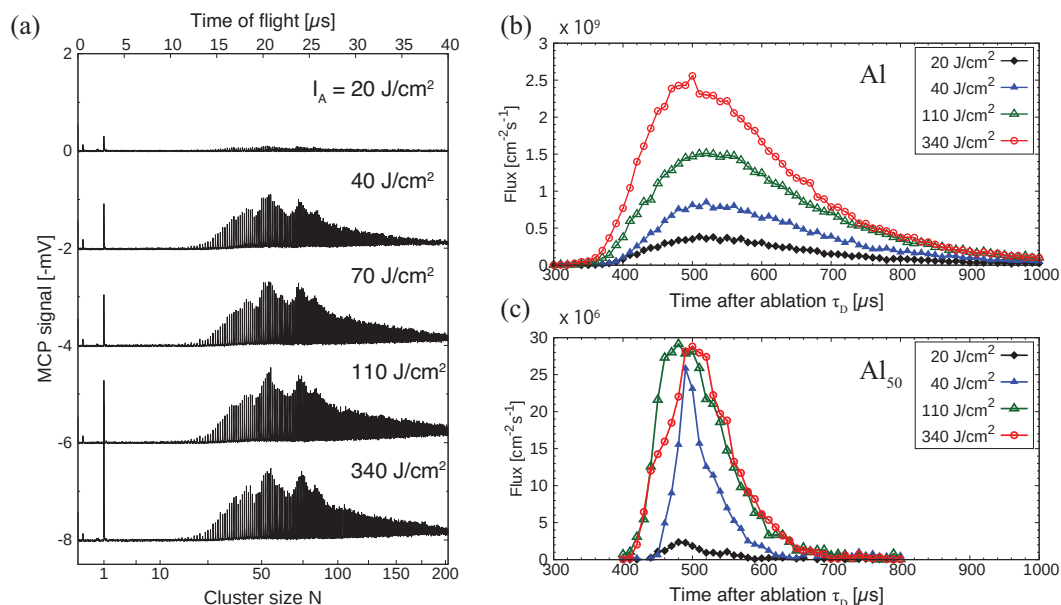


図 5.23: アブレーションレーザーフルエンスに対する (a)TOF 波形 ($\tau_D = 500 \mu s$) および (b) アルミニウム原子フラックス波形, (c) アルミニウムクラスターフラックス波形 ($N = 50$) の依存性. (コニカルノズル: $\phi 1.5$ スロート, 6° , $I_I = 0.6 \text{ mJ/cm}^2$, $P_{\text{He}} = 2 \text{ MPa}$). フラックスへの換算にビーム速度として 1800 m/s , イオン化効率として 7% を用いてる.

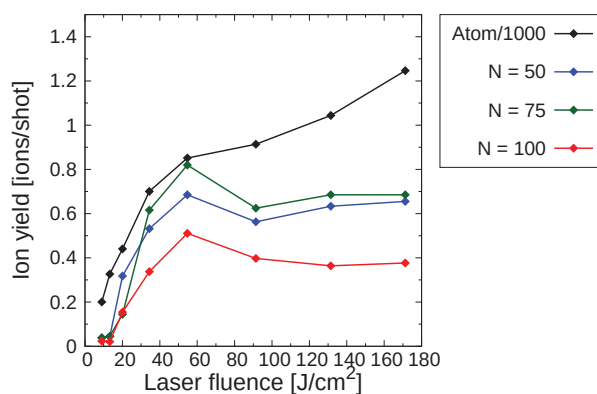


図 5.24: アブレーションレーザーフルエンスに対するアルミニウム原子およびクラスター ($N = 50, 75, 100$) の積算収量の変化.

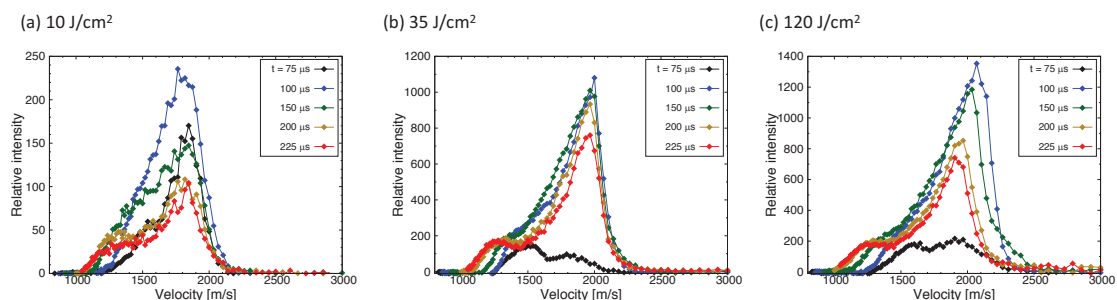


図 5.25: アブレーションレーザーフルエンス I_A を変えながら粒子速度計測により得たアルミニウム原子速度分布. t は放出時刻である. (a) $I_A = 10 \text{ J/cm}^2$. (b) $I_A = 35 \text{ J/cm}^2$. (c) $I_A = 120 \text{ J/cm}^2$.

5.1.7 アブレーションレーザー強度依存性

図 5.23(a) はレーザースポットサイズを一定に保ってアブレーションレーザーフルエンスを変更した時の時刻 $500 \mu\text{s}$ における TOF 波形である. この時, ターゲットに照射されるアブレーションレーザーのエネルギーもレーザーフルエンスの増加に伴って大きくなっている. アルミニウムクラスターの信号強度はアブレーションレーザーフルエンスを 20 J/cm^2 から 40 J/cm^2 に強くするまでの間に大幅に増加している. しかし, それ以上レーザーフルエンスを大きくしてもクラスターの信号強度は増加しておらず, サイズ分布にも大きな変化は見られない. 図 5.23(b) のアルミニウム原子フラックスを見ればわかるようにレーザー強度を大きくすることによってアルミニウム原子フラックスは増加している. アブレーションレーザーフルエンスを上げることによってアルミニウム蒸気の生成量が増加することはターゲットの質量変化から算出したアブレーションレートの増加からも確認できている (図 3.14). 図 5.23(c) にアルミニウムクラスター ($N = 50$) のフラックス波形のレーザーフルエンス依存性を示した. ピーク付近 ($\tau_D = 500 \mu\text{s}$) ではクラスターフラックスの大きさはアブレーションレーザーフルエンスに関係ない. レザーフルエンスが 40 J/cm^2 に比べるとレーザーフルエンスが高い時 ($>110 \text{ J/cm}^2$) のフラックス波形はパルス幅が大きくなっている. これは蒸気量が大きくなったために滞留室内における蒸気の体積が大きくなり, 結果として排出されるのにかかる時間が長くなったためと考えられる. 図 5.24 はフラックス波形を時間積分することにより求めた各粒子の積算収量である. アルミニウム原子の積算収量は $1/1000$ 倍にしてプロットしている. アルミニウム原子の積算収量はアブレーションレーザーフルエンスの増加に伴い増加しているがクラスターの積算収量はアブレーションレーザーフルエンスが 60 J/cm^2 を超えると増加しなくなる. このことはアブレーションレーザーフルエンスの増加によりアルミニウム蒸気が加熱されることにより, 蒸気温度が上昇し, クラスター生成が阻害されたことを示唆している.

アブレーションレーザーフルエンスの増加による蒸気の加熱を確認するために粒子速

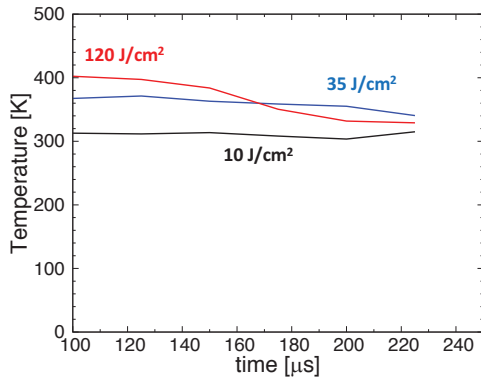


図 5.26: 速度分布のピーク速度から見積もった滞留室内におけるバッファガス温度の時間変化. アブレーションレーザーフルエンス I_A は 10, 35, 120 J/cm² である.

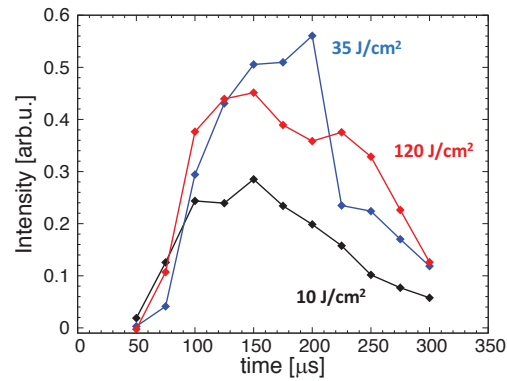


図 5.27: 各放出時刻の速度分布を積分することで得たアルミニウム原子の放出量の時間変化. アブレーションレーザーフルエンス I_A は 10, 35, 120 J/cm² である.

度計測を行った. 図 5.25(a)-(c) はアブレーションレーザーフルエンスを 10, 35, 120 J/cm² とした時の粒子速度分布である. 今回, 得られた速度分布は程速度側に尾をひくような形状をしており, 単一の Shifted-Maxwellian 分布によってフィッティングすることができず主成分の分布に加えて 1-2 個の Shifted-Maxwellian 分布を重ね合わせる必要があった. 蒸気温度は速度分布の幅から求まるが, 複数の分布の重ね合わせではフィッティングに大きな自由度が生じるため主成分の速度分布幅を見積もるのは困難である. そこで, 分布のピーク速度からバッファガス温度を見積もり, 間接的に蒸気温度の増加を検出することにした. アブレーションレーザーフルエンスが 10 J/cm² のときにはピーク速度は 1800 m/s 程度であり, 粒子放出時刻が変化しても一定である. アブレーションレーザーフルエンスが 35 J/cm² のときにはピーク速度は ~ 2000 m/s であり明らかに大きくなっていることがわかる. 120 J/cm² になるとさらにピーク速度は大きくなり, 早い粒子放出時刻ほどピーク速度も大きくなっている. 速度分布の幅が蒸気温度を表しているのに対して, アルミニウム蒸気は高圧のバッファガスにより輸送されていることからピーク速度はノズルからの噴流の流速を表していると考えられる. 2.4 節において示したように極超音速流領域においてはノズルからの噴流の速度 u は,

$$u = \sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} a^* = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1}} \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (5.10)$$

となる. γ は比熱比であり, 単原子理想気体では 5/3 である. R は気体定数であり, M はバッファガスの分子量である. T は滞留室内のバッファガス温度であり, 極超音速ノズルにおいて噴流の速度はバッファガス温度に依存していることがわかる. 図 5.26 はピーク速度から見積もった滞留室内におけるバッファガスの温度のプロットである. 10 J/cm²

ではほぼ室温程度であるのに対して、 35 J/cm^2 と 120 J/cm^2 のレーザーフルエンスでは 100 K 程度のバッファガス温度の上昇が見られ、時間経過により室温に向かって低下していることがわかる。これは、アブレーションレーザーフルエンスの増加によりアルミニウム蒸気温度が上昇し、アルミニウム蒸気からの熱伝導によりバッファガス温度が上昇したと考えられる。

図 5.25 において各放出時刻の速度分布を速度に関して積分することで、クラスター源出口から放出されるアルミニウム原子量の時間変化が得られる。図 5.27 はアルミニウム原子の放出量の時間変化である。アブレーションレーザーフルエンスにかかわらずアルミニウム原子の放出時間幅 (FWHM) は $\sim 100 \mu\text{s}$ で一定である。図 5.23(b) より TOFMS の検出位置におけるアルミニウム原子ビームのパルス幅は $200 \mu\text{s}$ 程度であることを考えれば、クラスター源から放出されたのちに速度広がりによって $100 \mu\text{s}$ 程度、ビームバンチが長くなったことになる。クラスタービームのパルス幅に関しては図 5.23(c) より $100 \mu\text{s}$ 程度でクラスター源出口におけるアルミニウム原子のパルス幅と一致する。図 5.12 で確認したようにアルミニウムクラスターの速度広がりにはアルミニウム原子に比べて小さく、速度広がりやバンチ長さへの寄与は小さい。したがって、アルミニウムクラスタービームのクラスター源出口におけるパルス幅も $100 \mu\text{s}$ 程度で、アルミニウム原子と同時に放出されていると考えられる。

TOFMS によるフラックス計測からアブレーションレーザーフルエンスを大きくすることによりアルミニウム蒸気生成量を増やしてもクラスター収量の増加にはつながらないことがわかったが、粒子速度計測によりレーザーによる蒸気加熱が生じた原因であることがより強く示唆された。したがって、蒸気生成量のスケールアップのためにアブレーションレーザーフルエンスを大きくするのは蒸気加熱によりクラスター生成を阻害してしまう可能性があるため得策ではない。蒸気生成量を増やしながら蒸気加熱を避けるためには適切なレーザー照射フルエンス ($\sim 60 \text{ J/cm}^2$) を保ちつつレーザー照射面積を大きくするのがよい方法と考えられる。我々のクラスター源ではレーザー入射孔が $\phi 1 \text{ mm}$ と非常に小さく、レーザースポットサイズも $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ と極めて小さく制限されている。レーザー入射孔の構造を工夫することでレーザースポット面積を現在の 100 倍以上に大きくすることができ、クラスター収量を大幅に上げることができると考えられる。

5.1.8 バッファガス圧力依存性

図 5.28 はアルミニウム原子およびアルミニウムクラスター ($N = 50$) のフラックス波形のバッファガス圧力依存性である。アルミニウム原子のフラックス波形では 2.0 MPa までバッファガス圧力を上げるにつれてピーク強度は大きくなり、ピーク時刻もわずかではあるが早くなっている。しかし、それ以上の圧力ではむしろピーク強度は減少していく。ビームのパルス幅 (FWHM) は圧力に関係なく $200 \mu\text{s}$ 程度である。クラスターのフラック

ス波形については 2.5 MPa 以下の圧力ではアルミニウム原子のフラックスの増減は同様の傾向にあり，ビームのパルス幅は $100\ \mu\text{s}$ 程度で圧力に関係ない．しかし，2.5 MPa 以下の圧力では時刻が $800\ \mu\text{s}$ になるまでにはクラスターフラックスは減少し非常に小さくなるが，3.0 MPa では $950\ \mu\text{s}$ 付近までクラスターが飛来し続けていることがわかる．図 5.29 はアルミニウム原子およびアルミニウムクラスター ($N = 50, 100$) の時間積分収量をバッファガス圧力に対してプロットしたものであるが，アルミニウム原子およびサイズ 50 の

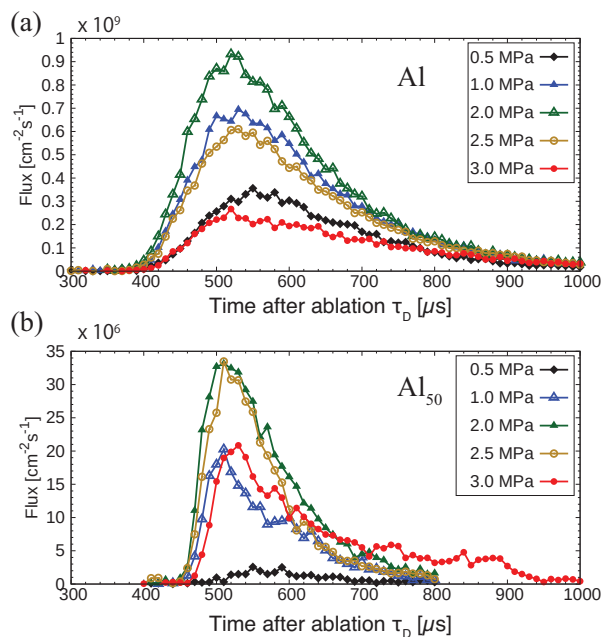


図 5.28: (a) アルミニウム原子および (b) アルミニウムクラスター ($N = 50$) のフラックス波形のバッファガス圧力依存性.(コニカルノズル ($\phi 1.5, 6^\circ$), $I_A = 130\ \text{J}/\text{cm}^2$, $I_I = 0.6\ \text{mJ}/\text{cm}^2$). フラックスへの換算にビーム速度として $1800\ \text{m/s}$ ，イオン化効率として 7%を用いてる．

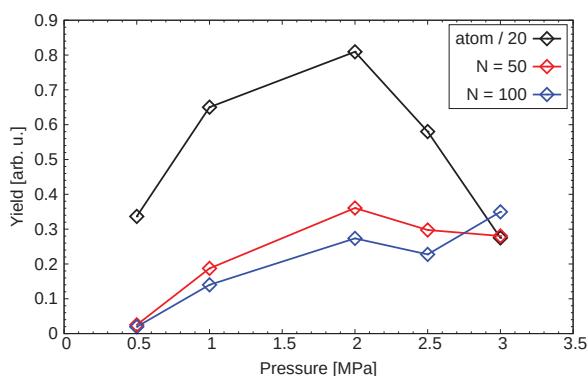


図 5.29: アルミニウム原子およびアルミニウムクラスター ($N = 50, 100$) の積分収量のバッファガス圧力依存性.(コニカルノズル ($\phi 1.5, 6^\circ$), $I_A = 130\ \text{J}/\text{cm}^2$, $I_I = 0.6\ \text{mJ}/\text{cm}^2$)

クラスターの収量が2.0 MPaで最大となっているのに対してサイズ100のクラスター収量は3.0 MPaで最大になっている。バッファガス圧力が増加するとバッファガス流量が増加するため滞留室内部のアルミニウム蒸気は輸送されやすくなる。また、アルミニウム蒸気に対して冷媒となるバッファガスの比熱が大きくなるため冷却が促進されて、クラスター生成・成長が促されると考えられる。しかし、背圧が増加するとノズルからの噴流は乱されてビームの指向性が失われてしまう。そのため2 MPa以下の圧力ではバッファガス圧力の増加にともなって滞留室内における輸送効率の向上とクラスター生成の促進によりクラスター収量が増加したが、それ以上の圧力では背圧の増加の影響でクラスター収量が減少したと考えられる。実際、3.0 MPaではクラスター生成・成長が促進されて収量が増加しており、フラックス波形が1 msまで尾を引いていることから、背圧増加によるジェットの減速が生じたと解釈できる。

クラスターの収量を増やすためにバッファガス圧力を高くするべきだが、背圧の増加によるクラスターの輸送の障害が問題となることがわかった。このような背圧増加を防ぐにはパルスバルブの応答性をより早くし、放出されるバッファガスの量を少なくすることで真空系の負荷を軽減する必要がある。現在、我々が用いているパルスバルブの応答時間は200 μs であり、バッファガスが滞留室内を充たして安定な流れを形成させるために1500 μs 間開放状態を維持している。丸山らはレーザーアブレーション型クラスター源において真空系への負荷を小さくするために100 μs で応答可能で強力なパルスガス流を発生可能なパルスバルブを製作することで背圧によるジェット形成の障害の問題を克服している [108]。

5.1.9 滞留室形状依存性

金属蒸気の滞留室中における振る舞いを調べるために、図5.30のように滞留室形状を変えてTOF計測を行った。図5.31は滞留室の形状を変更した時の、アルミニウム原子とクラスター($N = 50$)のフラックス波形である。アルミニウム原子とクラスターともに滞留室の長さが長くなるとフラックス波形の立ち上がりが遅れて、立ち上がりの速さも緩やかになる。使っているノズルが同じであるためノズルから噴出するジェットの軸方向速度は変わらないと考えられるため、収量波形の立ち上がりの遅れはアブレーション蒸気が滞留室にとどまる時間が延びたことに起因すると考えられる。立ち上がり時刻は滞留室長さが15 mmの時には430-440 μs であるのに対して25 mmの時には480-490 μs である。つまり、滞留室の長さが10 mm延びたために滞留室にとどまる時間が40-60 μs 延びたことになる。滞留室中での流速を大雑把に見積もることができて、170-250 m/sとなり、ヘリウム音速が ~ 1000 m/sであるため亜音速流となっていることがわかる。 $\phi 1.5$ のノズルのスロートでチョークしていると仮定すれば $\phi 3$ の滞留室中における流速は断面積比より1/4となるはずなので250 m/s程度となるはずであり、見積もりの範囲内である。滞留室中の

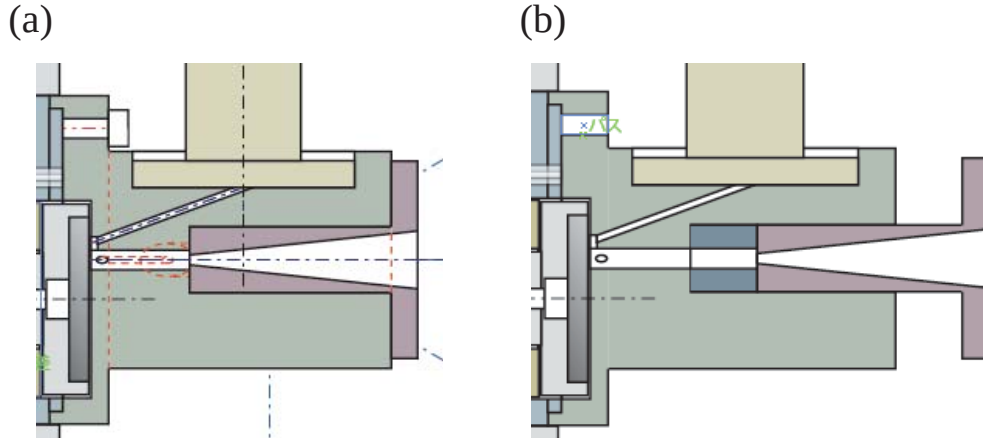


図 5.30: 滞留室長さ依存性の検証におけるクラスター源の配置.(a) 通常の配置 (滞留室形状は $\phi 3$, 15 mm).(b) 滞留室を延長した配置 (滞留室形状は $\phi 3$, 25 mm)

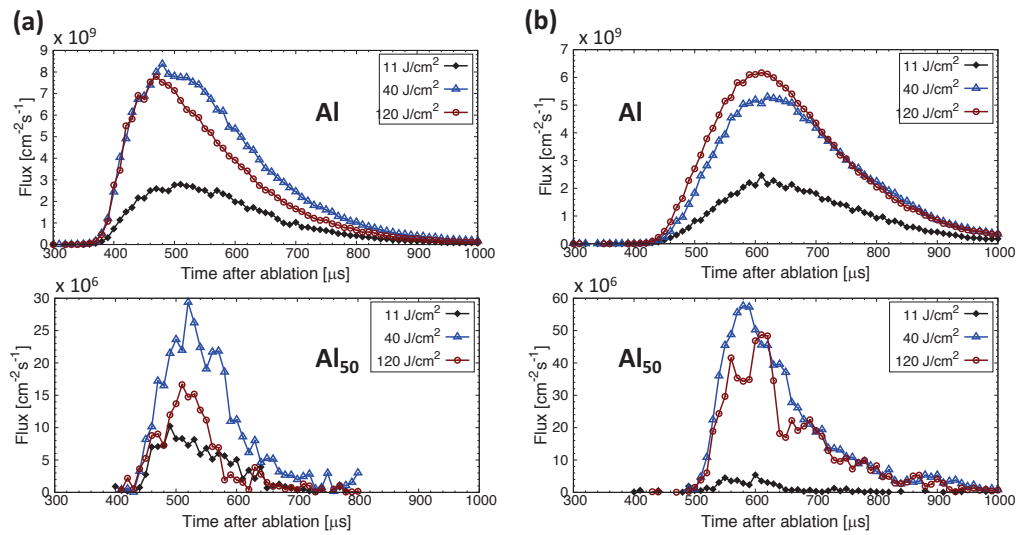


図 5.31: アルミニウム原子収量とクラスターフラックス ($N = 50$) の滞留室の長さ l に対する依存性.(a) $l = 15$ mm, (b) $l = 25$ mm. ($\phi 1.5$, 6° コニカルノズル, 2 MPa, $I_I = 0.6$ mJ/cm ^{2}). フラックスへの換算にビーム速度として 1800 m/s, イオン化効率として 7%を用いてる.

流速を 250 m/s とするとアブレーション後, 蒸気が長さ 15 mm の滞留室を通り, ノズルのスロート部に到達するのにかかる時間は $60 \mu\text{s}$ 程度であると予想される.

これらの滞留室内部での現象に関する推察が正しいか確認するために 2 つの滞留室形状について粒子速度計測を行った. 図 5.32 は放出時刻ごとのアルミニウム原子の速度分布を積分することで得たアルミニウム原子の放出量である. 図 5.32(a) より滞留室長さ 15 mm の時にはアルミニウム原子がクラスター源から放出され始めるまでにかかる時間は $50 \mu\text{s}$ 程度であり見積もった値と一致している. 滞留室長さが 25 mm の場合にはクラスターの

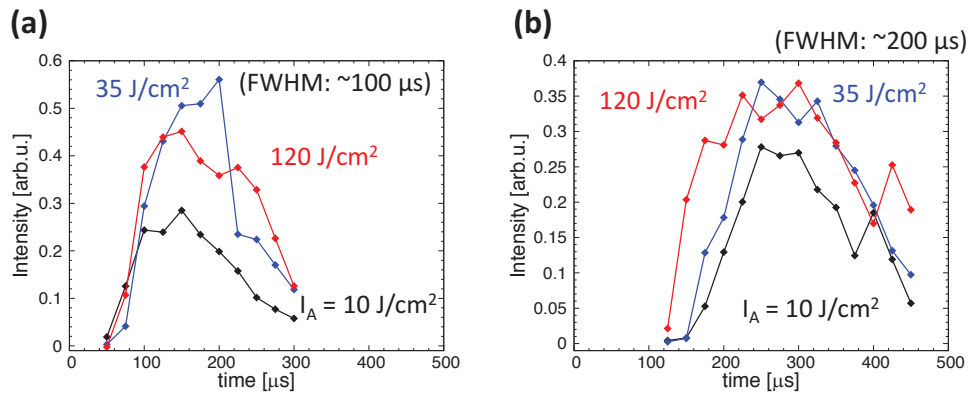


図 5.32: クラスター源から放出されるアルミニウム原子量の時間変化. (a) 滞留室長さ $l=15$ mm, (b) $l=25$ mm. ($\phi 1.5$, 6° コニカルノズル, 2 MPa)

放出時刻の幅 (FWHM) が $200 \mu\text{s}$ 程度となり、滞留室長さが 15 mm のときの $100 \mu\text{s}$ に比べて長くなっている. 図 5.31 においてクラスタービームのパルス幅が滞留室の延長により $\sim 100 \mu\text{s}$ から $200 \mu\text{s}$ 程度に延びたことと一致しており、ビームのパルス幅がクラスター源からの粒子放出の時間幅によって決まっていることがわかった. したがって、クラスタービームフラックスを増やすためにビームパルス幅を短くするためにはクラスター源の滞留室形状をより小さくする必要がある.

クラスター収量については滞留室長さが 15 mm のときにはレーザーフルエンスが 40 J/cm^2 で最大となっており、 120 J/cm^2 においては減少に転じている. これは、レーザー加熱によるアブレーション蒸気加熱が生じたためクラスター生成が抑制されたためと考えられる. 一方、滞留室長さが 25 mm のときにはレーザーフルエンスを 120 J/cm^2 まで上げてもクラスター収量の減少は見られなかった. 滞留室が延長されたことにより蒸気の冷却時間も長くなり、蒸気が十分に冷やされたためと考えられる. このように、滞留室の形状もクラスター生成条件に影響を与えており、滞留室長さを短くすることは短パルス化においては有利となるが、クラスター生成の観点からは不利に働き得る. 滞留室形状はクラスタービームのパルス幅と蒸気冷却能力の両方を考慮しながら決定する必要がある.

5.1.10 ノズル形状依存性

ノズル形状依存性を調べるために図 5.33(a), (b) のようなコニカルノズルと直管ノズルを用意した. コニカルノズルに関してはスロート直径は $\phi 1.5$ であり開口角は 3° と 6° の二通りを用いた. 直管ノズルの直径は $\phi 2$ および $\phi 3$ である. ノズルの長さはすべて 34.7 mm としており、滞留室の長さは 15 mm であるためターゲットからノズル出口まで約 50 mm である.

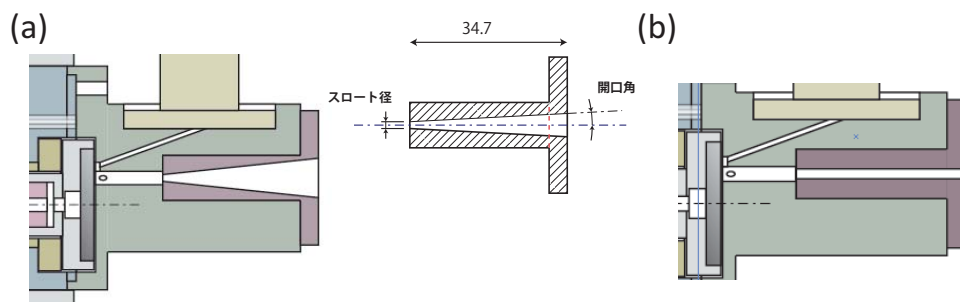


図 5.33: ノズル形状依存性の検証におけるクラスター源の配置.(a) コニカルノズル (開口角: 6°). (b) 直管ノズル ($\phi 2$, $\phi 3$).

図 5.34 はスロート直径 $\phi 1.5$, 開口角 6° のコニカルノズルにおけるアルミニウム原子とクラスターのフラックス波形である. フラックスへの換算の際に用いるビーム速度は速度計測により得られている 1800 m/s を用いており, 他のノズル形状におけるビーム速度の見積もりはノズル形状 (A/A^*) と流速の関係式 (式 2.27) より決めている. アルミニウ

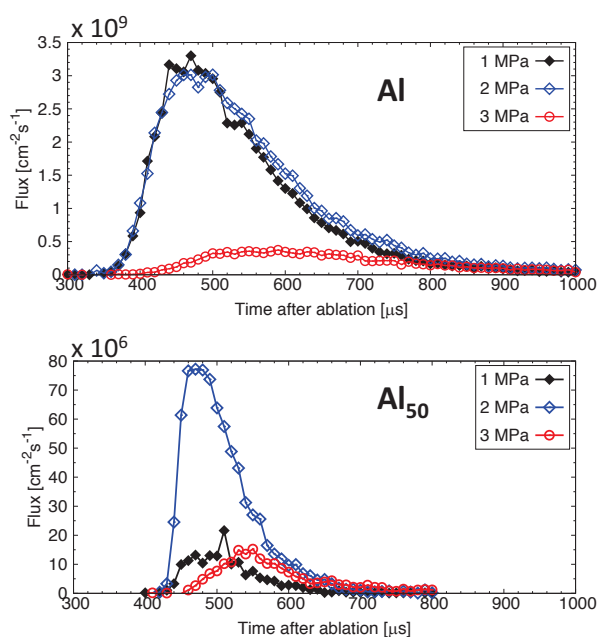


図 5.34: コニカルノズル ($\phi 1.5$, 6°) におけるアルミニウム原子とクラスター ($N=50$) のフラックス波形. ($I_A = 20 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 0.3 \text{ mJ/cm}^2$). フラックスへの換算にビーム速度として 1800 m/s , イオン化効率として 3.5% を用いてる.

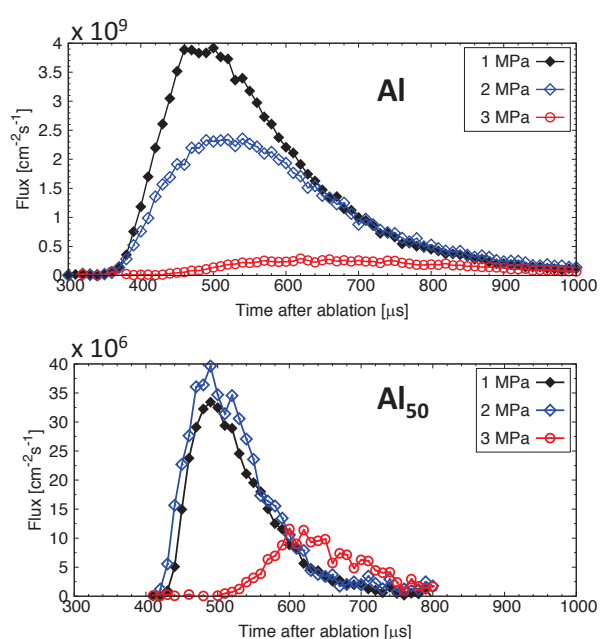


図 5.35: コニカルノズル ($\phi 1.5$, 3°) におけるアルミニウム原子とクラスター ($N = 50$) のフラックス波形. ($I_A = 20 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 0.3 \text{ mJ/cm}^2$). フラックスへの換算にビーム速度として 1750 m/s , イオン化効率として 3.5% を用いてる.

ム原子フラックス波形はバッファガス圧力が1 MPa と 2 MPa の時にはほぼ変わらないが 3 MPa になると急激に減少する。アルミニウムクラスターフラックスは 1 MPa のときに比べると 2 MPa は急激に増加しておりクラスター生成が促進されたと思われる。しかし、3 MPa になると減少しバッファガス圧力では背圧の増加によってジェットの指向性が阻害されたと考えられる。

開口角 3° のコニカルノズルでは (図 5.35), アルミニウム原子フラックスはバッファガス圧力の増加にともない減少した。これは後述するように開口角 6° のコニカルノズルに比べるとジェットの指向性が弱いために背圧の影響を受けやすくなったためと思われる。クラスターフラックスに関しては 6° のコニカルノズルと同様に 2 MPa において最大となった。

図 5.36 は直管ノズルにおけるアルミニウム原子およびアルミニウムクラスター ($N = 50$) のフラックス波形である。直管ノズルにおいてもバッファガス圧力の上昇によりアルミニウム原子フラックスは減少しており、背景ガスによる阻害の影響が見られている。直管ノズルにおいてはクラスターフラックスがコニカルノズルの時に比べて極めて小さいことがわかる。特に $\phi 3$ の直管ノズルではクラスターの信号はほぼ見られなかった。

図 5.37 においてノズル形状に対する収量波形の依存性を見るために、2 MPa におけるアルミニウム原子およびクラスター ($N = 50$) の収量波形を比較している。アルミニウム原子、クラスターともに 6° のコニカルノズル、 3° のコニカルノズル、 $\phi 2$ 直管ノズルの順に収量が大きく、ピーク時刻も早くなっている。これらの傾向はノズル出口とノズルスロー

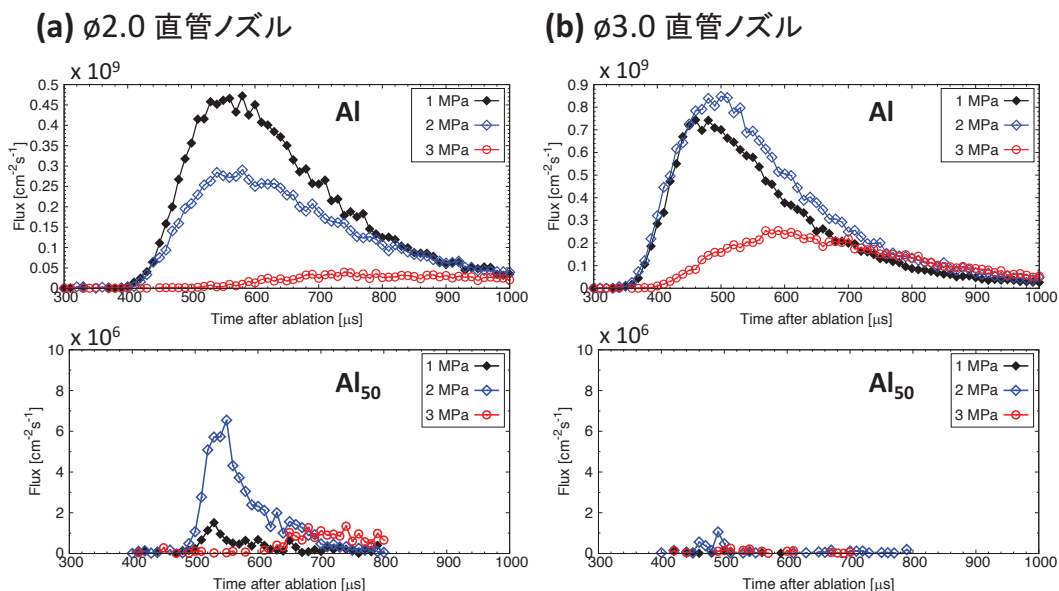


図 5.36: (a) $\phi 2$ および (b) $\phi 3$ 直管ノズルにおけるアルミニウム原子とクラスター ($N = 50$) のフラックス波形. ($I_A = 20 \text{ J/cm}^2$, $I_I = 0.3 \text{ mJ/cm}^2$). フラックスへの換算にビーム速度として 900 m/s , イオン化効率として 3.5% を用いてる。

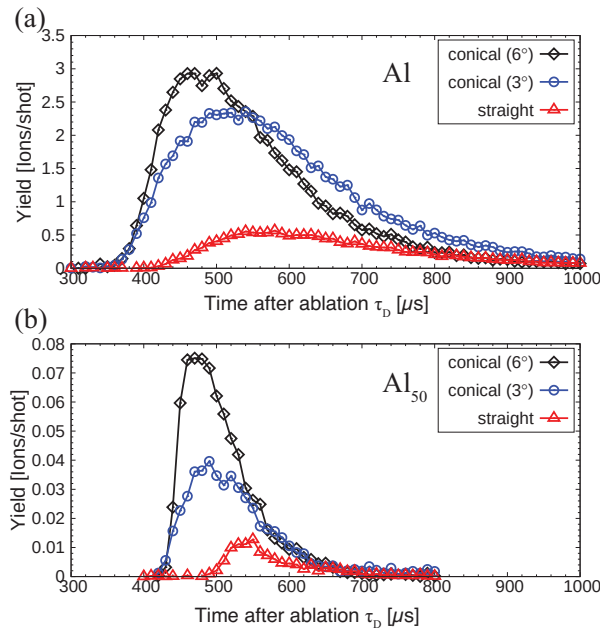


図 5.37: コニカルノズル (6°, 3°) および直管ノズル ($\phi 2$) における (a) アルミニウム原子と (b) クラスター ($N = 50$) の収量波形の比較. (2 MPa, 20 J/cm²)

トにおける断面積の比 (A/A^*) が大きいほどジェットのマッハ数 (ジェットの指向性) が大きくなることで説明することができる。直管ノズルにおいてはスロートと出口の断面積が同じであるため出口において流速が音速となる。そのため、ノズル加速が生じるコニカルノズルに比べると流速が小さく、ピーク時刻が遅くなる。また、ノズル加速が生じないためマッハ数はせいぜい 1 程度であり大きな発散角を持つためアルミニウムおよびクラスターの収量が低下したと考えられる。コニカルノズルに関しては 6° のノズルに関しては断面積比 (A/A^*) は 35 程度であり、3° のノズルに関してはおよそ 12 である。式 (2.27) により断面積比 (A/A^*) からマッハ数 M はそれぞれ 8 と 5.4 と見積もられる。マッハ数はジェットの指向性を表す指標でもあるため、6° のコニカルノズルの方が 3° のコニカルノズルよりもジェット指向性が高くより多くのクラスターが TOFMS にまで到達することができたと考えられる。また、滞留室内におけるバッファガス温度が 300 K であると仮定するとマッハ数とバッファガス流速の関係式 (2.28) より 6° のコニカルノズルと 3° のコニカルノズルにおけるノズル出口における噴流の流速はそれぞれ 1725 m/s と 1680 m/s と見積もられる。ノズル出口から TOFMS までの距離は 60 cm であり、飛行時間はそれぞれ 348 μ s と 357 μ s となり約 10 μ s 飛来する時刻に差が出る。実際、6° のコニカルノズルと 3° のコニカルノズルでは収量のピーク時刻はわずかに 6° のコニカルノズルの方が早くなっている。このように、ノズル関係式によりノズルの指向性をよく説明することができ、ノズル形状によりクラスタービームの指向性をコントロールすることを示すことができた。

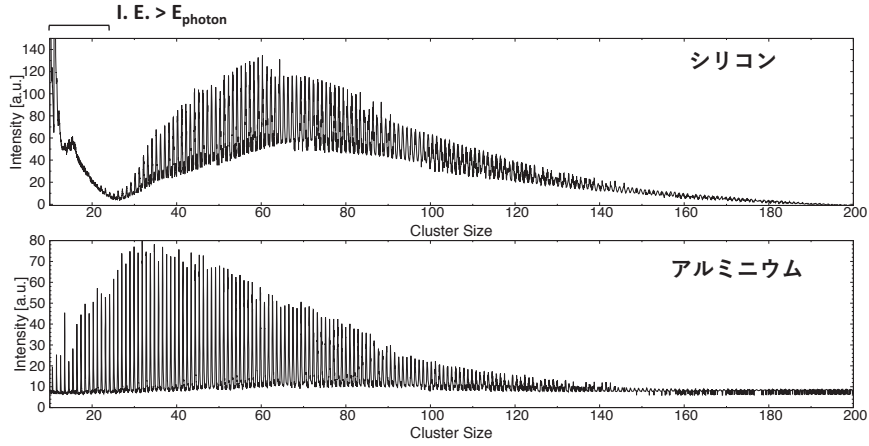
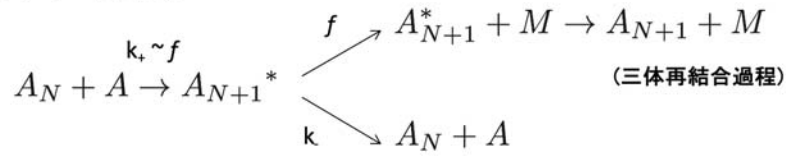


図 5.38: シリコンクラスターのサイズ分布とアルミニウムクラスターのサイズ分布の比較. $\tau_D = 500 \mu\text{s}$, $I_A \sim 10 \text{ J/cm}^2$. イオン化レーザーフルエンス $I_I = 14 \text{ mJ/cm}^2$.

➤ クラスター成長過程



➤ クラスター解離過程

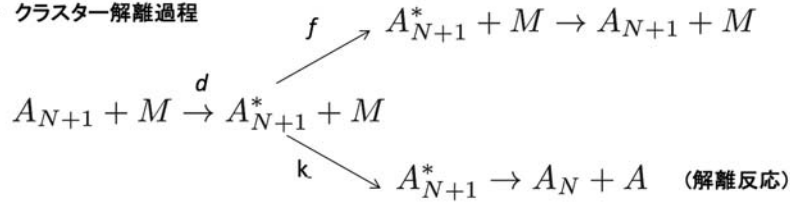


図 5.39: クラスター成長・解離における素過程. M は第三体であり, バッファガス原子もしくは金属原子である. f はクラスターと金属原子の衝突周波数である. k_+ はクラスター原子と金属原子が結合する確率である. 一方, k_- は励起クラスターの解離確率である.

5.1.11 アルミニウムクラスターとシリコンクラスターの比較

ターゲット材料に対するクラスターサイズ分布の依存性を調べるために, シリコンターゲットにおいてもサイズ分布計測を行った. 図 5.38 はシリコンクラスターとアルミニウムクラスターのサイズ分布の比較である. D.J. Trevor らによりサイズ 22 以上のシリコンクラスターはフォトンエネルギーが 6.42 eV の ArF エキシマレーザーによってイオン化可能であることが示されている [88]. 本実験でもサイズ 22 以上のシリコンクラスターの質量スペクトルを得られており, 最大で 200 程度のサイズまで観察することができた. アル

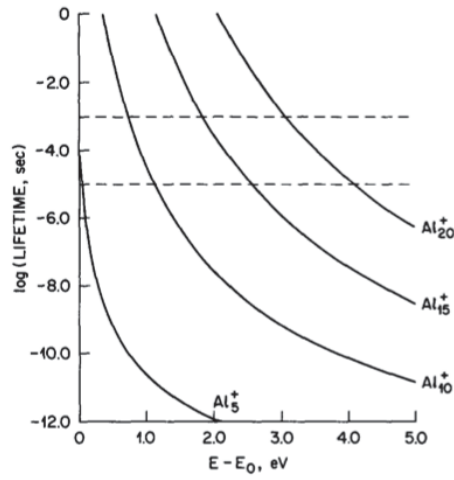


図 5.40: U.Ray らがRRKM 理論を用いて見積もったアルミニウムクラスターイオンの解離に関する寿命である [109]. 横軸はクラスターイオンが持っている内部エネルギー E と結合エネルギー E_0 の差である.

ミニウムクラスターにおいても同じ程度のサイズまで観察されており、クラスターの収量もオーダーレベルでは同じである.

ターゲット材料の違いがクラスター生成過程にどのような違いをもたらすかを考えるためにクラスター成長・解離における素過程を図 5.39 に示した.

クラスター成長過程ではクラスター A_N に原子 A が衝突し、結合して生成された励起クラスター A_{N+1}^* が第三体との衝突により脱励起して安定化するか、安定化する前に解離して元に戻るかという過程が競合している. 第三体と衝突する確率 f と解離に関する反応速度係数 k_- の大きい方が支配的になる. k_- はクラスター A_{N+1}^* が持っている励起エネルギーが結合エネルギー (A_N と A_{N+1} の自由エネルギーの差) よりどの程度大きいか依存している. したがって、ターゲット材料に依存するパラメータである. k_- が材料にどのように依存するかを考察するため RRK 理論を用いる. RRK 理論によるとクラスターの解離反応速度係数 k_- は以下のように見積もられる.

$$k_- = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1}. \quad (5.11)$$

ここで、 ν は振動周波数であり、 E は再結合したクラスターが持っている励起エネルギーである. E_0 はクラスターの結合エネルギーであり、 s は振動の自由度である. サイズ N のクラスターにおいては $s = 3N - 6$ となる. サイズ N のクラスター A_N と原子 A の衝突で生成された再結合クラスター A_{N+1}^* が持っている励起エネルギー E は、クラスター A_N が持っていた振動エネルギー E_v と原子 A が持っていた運動エネルギー K , 結合エネ

ルギー E_0 を用いて,

$$E = E_0 + K + E_v \quad (5.12)$$

と表せる. これを式 5.11 に代入すれば再結合クラスター A_{N+1} の解離反応速度係数は

$$k_- = \nu \left(\frac{K + E_v}{E_0 + K + E_v} \right)^{3N-4} \quad (5.13)$$

となる. 振動周波数 ν は結合が強いほど高くなる傾向がある. 原子の運動エネルギー K もクラスターの振動エネルギー E_v も温度に依存する. 原子の運動エネルギー K と振動エネルギー E_v が材料によらないため式 5.13 の括弧内部は結合エネルギー E_0 が大きいほど 1 未満の小さな値をとることになる. クラスターサイズ N が大きいときにはこの項が $3N$ 乗で効いてくるため, 解離反応速度係数に与える影響は振動周波数よりも大きいと考えられる. つまり, 結合エネルギーの大きなクラスターほど解離反応速度係数が小さくなる傾向があり解離しづらくなるといことである. バルクにおける凝集エネルギーが高いほどクラスターにおいても結合エネルギーが高くなると推測されるため, 凝集エネルギーの大きな材料の方がクラスターが解離しづらく, アルミニウムとシリコンではシリコンの方がクラスター成長が安定に行われると思われる.

R. Ray らはより正確に解離反応速度係数を予測できる RRKM 理論を用いてアルミニウムクラスターイオンに適用し, 解離の時定数 (寿命) を求めている [109]. 図 5.40 は U. Ray らが計算した余剰エネルギー $E - E_0$ を持つアルミニウムクラスターイオンの解離に関する寿命をプロットしたものである. ここで E はクラスターが持っている励起エネルギーであり, E_0 は結合エネルギーである. サイズが大きなクラスターの方が解離にかかる時間が長くなっている. 滞留室内部の金属蒸気温度は 2200 K 程度であるため結合直後にクラスターが持っている励起エネルギーは結合エネルギーにアルミニウム原子の運動エネルギー ~ 0.2 eV を加えた値になる. したがって余剰エネルギー $E - E_0$ は 0.2 eV 程度であると思われるが, サイズ 10 を超えるクラスターでは余剰エネルギーが 1 eV のときですら $100 \mu\text{s}$ 程度の寿命を持ち, 解離が生じる確率 k_- は $\sim 10^4$ Hz である. 例えば大気圧程度の圧力であればアルミニウム原子同士の衝突周波数は 10^5 Hz オーダーとなり, アルミニウムクラスターでは表面積がさらに大きいためアルミニウムクラスターとアルミニウム原子の間の衝突周波数 f はより大きな値になると思われる. したがって, 高圧バッファガスのクラスター源においては解離確率 k_- よりもクラスターは安定化される確率 f の方が十分に大きく, 一度結合したクラスターは安定して成長する. この場合, ターゲット材料に依存するパラメータ k_- はクラスター成長に大きく影響しない.

一方, 解離過程が生じるには大きなエネルギーを持つ第三体との衝突により励起が生じる必要がある. 第三体との衝突によって余剰エネルギー $E - E_0$ が 0 以上になる確率を d としている. この後, クラスター生成成長過程と同様に安定化と解離との競合過程が生じるが, アルミニウムクラスターの結合エネルギーは 3 eV 程度であるため 2000 K 程度の金

属蒸気中では大きな余剰エネルギーが生じる確率は小さく、第三体との衝突による安定化の方が支配的であると考えられる。したがって、解離過程に関してもターゲット材料に対する依存性は小さいと考えられる。

クラスター生長過程と解離過程においてターゲット材料に対する依存性が小さいため生成されるクラスターは衝突周波数と成長時間の積に依存するだろう。実験ではシリコンターゲットとアルミニウムターゲットのアブレーション量はそれぞれ 2.5×10^{14} atoms/shot と 2.0×10^{14} atoms/shot であり、ほぼ同量のアブレーション蒸気が生成されている。また、蒸気密度が同程度であり、シリコン原子とアルミニウム原子は質量数が等しいため蒸気中での衝突周波数はシリコンの場合でもアルミニウムの場合でも同程度であると予想される。結局、衝突周波数と成長時間が同じであればターゲット材料が異なっても生成されるクラスターサイズの分布は大きくは異ならないと考えられる。

5.1.12 誘導加速マイクロトンへの適用可能性

ArF エキシマレーザーのレーザーフラックス依存性における実験ではクラスター収量のレーザーフラックスに対する飽和が観察された (図 5.15)。このことはイオン化レーザー照射領域に存在するアルミニウムクラスターが全てイオン化されたことを示唆しており、このときのイオン収量から中性クラスタービームのフラックスを見積もることができる。図 5.14(b) からわかるようにイオン化が飽和するイオン化レーザーフラックス ($> 10 \text{ mJ/cm}^2$) ではサイズ 50 のアルミニウムクラスターイオンはショットあたり 0.5 個観察されている (MCP で検出した電流電荷を MCP のゲイン 10^7 で割って計算)。本実験におけるイオン化領域の大きさは $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ であることからクラスターの密度は $10^8 \text{ particle/m}^3$ 程度と推測される。これをフラックスに換算するにはクラスタービームの速度を掛ければよい。クラスターの飛行速度は 1800 m/s で均一であると思われるため、結局本実験におけるクラスター (Al_{50}) のピークフラックスは $1.8 \times 10^6 \text{ particle/cm}^2 \cdot \text{s}$ と見積もられた。

誘導加速マイクロトンにビームを導入することを考えると、誘導加速マイクロトンにおける加速電圧のパルス幅は $10 \mu\text{s}$ であるためイオン供給量は 180 個となる。現実的なアプリケーション (放射線育種や物質改質) に適用するには大幅に供給量を増やす必要があるが、一つのイオン照射から行うことができるような基礎的な実験 (阻止能の計測など) に対しては適用することができる。実際には多価イオン化の仮定や加速器内部での残留ガスとの衝突によりクラスターイオンのロスが生じるためクラスター生成のスケールアップが必要となる。例えば、アブレーションレーザーの照射面積の拡大を行えば、現在の 100 倍の蒸気生成を達成することは可能であり、大幅にクラスタービームフラックスを増加させられると期待できる。また、クラスターとアルミニウム原子の収量の比は 1 : 1000 程度であり、アブレーションによるアルミニウム原子の蒸発量が 10^{15} 個であることを考えればアルミニウム原子に比べてクラスターのフォトイオン化断面積が大きいことを考慮して

も 10^{10} 個程度のクラスターが生成できていると思われる。現在の実験配置では、TOFMS の分解能をよくするためにクラスター源から放出された噴流の非常に指向性の良いごく一部の成分をビームとして切り出している。実際に加速器への導入を考えるとときにはスキマー径・配置を改善することでより多くのクラスターを利用することができる。本実験においてはビームの発散角は 1.2° に制限しているがマッハ数が 8 の噴流の発散角は 7° 程度とずっと大きく、ビーム発散角に制限を設けなければ 1 桁程度改善すると思われる。また、ノズル出口とスキマーの間の距離は現在 7.5 cm 離れているが、2 cm まで近づけると 1 桁程度の収量の改善につながると期待できる。

5.2 冷却過程に関する考察

生成された金属蒸気と背景ガスとの熱交換による冷却を考える。熱伝導の方程式は

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T \quad (5.14)$$

である。ここで、 $\chi[m^2/s]$ は温度伝達率であり、熱伝導率 $k[W/m \cdot K]$ と質量密度 $\rho[kg/m^3]$ 、定圧比熱 $c_p[J/kg \cdot K]$ とすると、

$$\chi = k / \rho c_p \quad (5.15)$$

である。問題を簡単にするために以下のような仮定を取り入れる。

- 熱伝達率 χ を 5000K におけるもので一定とする。

熱伝達率は、最大温度 10000 K と最低温 300 K の中間の値を用いることにする。理想気体では、温度によらず定圧比熱 c_p は一定である。熱伝導率 k は気体の密度に対して依存性はほとんどない。なぜならば、個々の気体分子が熱を輸送する過程を考えれば熱の輸送の効率は、衝突頻度と熱を輸送する距離（この場合、平均自由行程）の積であらわすことができ、密度が上昇すれば衝突頻度は密度に比例して大きくなり、平均自由行程は密度に反比例して小さくなるため、密度の効果は相殺される。一方で、気体の温度に対しては、温度が高くなると気体分子の平均速度が速くなり衝突断面積が小さくなるため僅かな依存があるが、無視することにする。質量密度 ρ は温度に強く依存し、反比例するため、温度伝達率は温度に比例することになるが中間温度を用いることで影響を小さくしている。

- 一様な無限媒質中での熱伝導を考える。

実際には金属蒸気とヘリウムバッファガスが接しているのであるが、問題を簡単にするために温度分布のある一様な無限媒質と仮定する。

- 初期温度分布はガウシアンとなっているとする。

温度分布の時間発展を考えるために簡単な分布を用いる。

初期温度分布 $T_0(x, y, z)$ を与えた場合、任意の時刻の温度分布は以下のように与えられる.

$$T(\mathbf{r}, t) = \int T_{0k}(\mathbf{k}) \exp(-k^2 \chi t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{k}. \quad (5.16)$$

ここで, T_{0k} は初期温度分布のフーリエ積分である.

$$T_{0k}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3} \int T_0(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') dV'. \quad (5.17)$$

初期温度分布として、幅 a のガウス分布を仮定する.

$$T_0(x, y, z) = T_0 \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{a^2}\right). \quad (5.18)$$

式 5.16 に代入して積分を実行すると以下の解析解が得られる.

$$T(x, \dots, t) = \frac{T_0}{2^n} \left(\frac{a}{\sqrt{\chi t + a^2/4}} \right)^n \exp\left(-\frac{x^2 + \dots}{4\chi t + a^2}\right) \quad (5.19)$$

ここで、次数 n は熱伝導の空間的な広がり方を表してる. 蒸気の形状が薄い平面上であれば1次元的であり, $n = 1$ である. また、蒸気の形状が細い線状であれば二次元的な熱伝導であり $n = 2$ とし、球形状であれば三次元的となり $n = 3$ である. 幅 a は蒸気の大きさである. 生成された金属蒸気の典型的な温度は 10000 K であり、蒸気フロントは膨張後背景ガスの圧力と釣り合う位置で静止する. アブレーションで放出される粒子量は 10^{14-15} 程度であり、球体として蒸気のサイズを計算すれば 0.1 mm 程度の大きさとなる. 図は、大気圧の元でアブレーション蒸気の膨張を撮影したものである. 蒸気フロント位置をプロットするとアブレーション後即座に 0.2 mm 程度の位置で停止しているため、初期蒸気サイズとしては妥当であることがわかる. 図 5.41 は $a = 100 \mu\text{m}$ として蒸気中心の温度の時間変化をプロットしたグラフである. 蒸気の温度が凝集反応が始まる、金属の沸点まで下がるのに 10-100 μs の時間を要していることがわかる. 蒸気がキャビティ中にとどまっている時間はせいぜい 100 μs 程度であるため、単純な熱伝導の冷却のみを考えるとクラスター生成は僅かな時間 (数 10 μs) しか行われない. しかし、本実験では蒸気の先頭集団と後方集団でクラスターのサイズ分布はほとんど変化しなかったことを考えると蒸気がキャビティから取り出されるまでにクラスター生成は十分に進行しており、成長は止まっていると考えられる. したがって、他の要因が冷却に働き、アブレーション後ごく僅かの時間で蒸気全体が冷却されたと考えられる. キャビティ内の乱流による混合現象が冷却に寄与した可能性がある. キャビティ内の流速は 100 m/s のオーダーであり、管径が 3 mm であるため管内の流れを特徴付けるレイノズル数は 10^4 のオーダーである. 管内の流れはレイノズル数が 2000 を超えると乱流になるため、今回の実験でもキャビティ内には乱流が生じていたと考えられる. 乱流が生じると、流れの中に渦が生じ、流体中の要素は複雑な流れの中で変形し、引き伸ばされて薄い層を形成しうる.(ここではこのことを混合現象と呼

んでいる。) 結果として、蒸気のサイズ a は初期の蒸気サイズよりも小さくなり、より短時間で冷却が可能になると思われる。図 5.42 は蒸気サイズに対する $10\ \mu\text{s}$ 後の中心温度を表している。蒸気サイズが $10\ \mu\text{m}$ 以下となると室温レベルまで蒸気温度が下がっていることがわかる。収量波形を見ると、蒸気のパルス幅は $100\ \mu\text{s}$ 以上であり、流速を $100\ \text{m/s}$ とすれば少なくとも、蒸気の長さは $1\ \text{cm}$ 以上に引き伸ばされていることがわかる。それに伴い、蒸気的最も小さな寸法 a も十分の一以下に縮んでいると考えられる。したがって、蒸気サイズが $10\ \mu\text{m}$ 以下になっている可能性は大きく、キャビティ中の混合現象が蒸気冷却を促進した可能性がある。

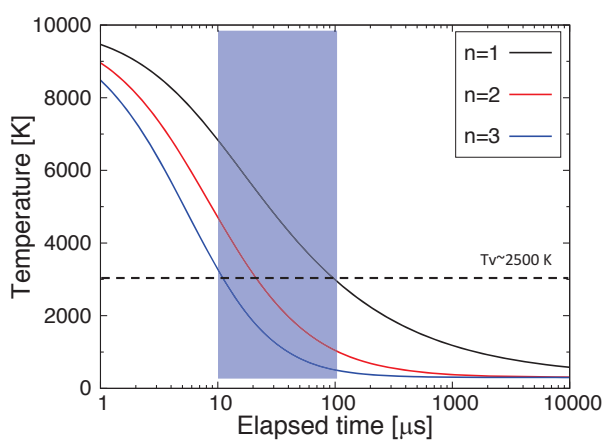


図 5.41: 蒸気中心の温度の時間変化. ($a = 0.1\ \text{mm}$)

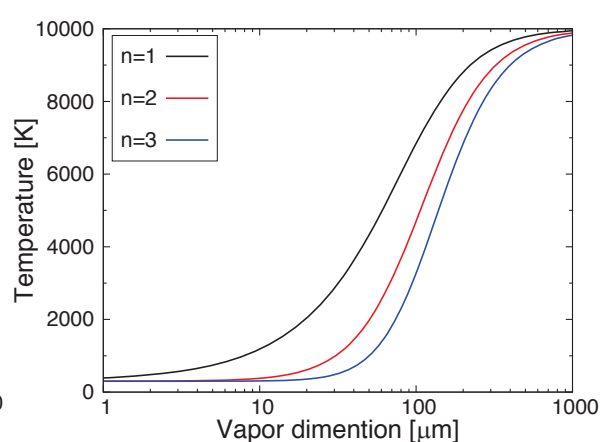


図 5.42: $10\ \mu\text{s}$ 後の蒸気中心温度の蒸気サイズ依存性.

	クラスター生成量	輸送過程
アブレーションレーザー	最適なレーザーフルエンスが存在する	大きくは影響しない
バッファガス圧力	圧力が高いほどクラスター生成量は増加した	2MPa以上の圧力では出口背圧が高くなるためピークフラックスが低下する
ノズル形状	大きくは影響しない	断面積比(A/A^*)が大きいほど高いクラスタービーム指向性が得られた
滞留室形状	滞留室が長い方がレーザーフルエンスの増加による蒸気加熱の影響が小さい	滞留室が短いほど短パルスビームを生成できる

図 5.43: 高圧バッファガスクラスター源における各パラメーターのクラスター生成・輸送への影響.

5.3 高圧バッファガスクラスター源のまとめ

本章では、高いバッファガス圧力 ($\sim$ MPa) におけるクラスター生成および輸送を調査するために、パルスガス供給のクラスター源を用い、生成されたクラスタービームを TOFMS および粒子速度計測装置によって分析した。生成されたクラスターのサイズは最大で 200 程度で比較的均一な分布を持っていた。また、クラスタービームのパルス幅は $100\ \mu\text{s}$ 程度となっており、短パルス化の観点で低圧バッファガスクラスター源に比べると大幅に向上した。高圧バッファガスクラスター源ではアブレーションレーザーフルエンス、バッファガス圧力、ノズル形状、滞留室形状などのパラメーターが重要となる。これらのパラメーターがクラスター生成・輸送に与える影響を図 5.43 にまとめた。この結果から以下の高フラックス化の指針が得られた。

- 蒸気生成量のスケールアップ蒸気生成量を増やすことでクラスター生成量を増やすことができる。本実験ではレーザーフルエンスを上げることで蒸気生成量の増加を図ったが、クラスターの生成量は増加しなかった。これはレーザーフルエンスの増加により蒸気加熱が生じたためと考えられる。蒸気加熱を避けるながら蒸気生成量を増やすためにはレーザーフルエンスを適度に保ったまま、レーザースポット面積を大きくするとよいと思われる。現在のレーザースポットの大きさは $100\ \mu\text{m}$ 程度であり、スポット径をミリメートルオーダーにすることで 100 倍以上蒸気生成量を増加させられると期待できる。
- バッファガス圧力の向上バッファガス圧力を上げることでクラスター生成を促進できると期待できる。しかしながら、バッファガス圧力を上げるとノズル出口における背圧も上昇するためクラスターの輸送が妨げられてしまう。これを防ぐためには真空系の強化、もしくは真空系への負荷の軽減を行う必要がある。真空系の強化にはより大きな真空ポンプが必要となるため限度がある。真空系への負荷を減らすためには、より短パルスで動作できて流量の大きなパルスバルブを用意する必要がある。
- 噴流の指向性の向上ノズル形状によってクラスタービームの指向性をコントロールできることがわかった。クラスタービームの指向性を上げるためにはノズルのスロート断面積と出口断面積の比を大きくすべきである。しかしながら、コニカルノズルの開口角を大きくしすぎると噴流のエンベロープが発散形状になるため、ノズル出口における噴流のエンベロープが平行になるようなラヴァルノズルを用いるべきである。
- 滞留室サイズの最適化滞留室サイズは生成したクラスターを取り出すのにかかる時間に影響する。短パルスで取り出すためには滞留室サイズを小さくすべきであるが、アブレーション蒸気が滞留室内にとどまる時間も短くなるため冷却を十分に行うこと

ができなくなる可能性がある。より短パルスで動作させるために滞留室は小さくすべきであるが、蒸気の冷却には十分であるような最適なサイズを用いる必要がある。

第6章 結論

6.1 低圧バッファガスクラスター源

6.1.1 アブレーション蒸気ブルームの高速撮影について

1000 Pa 以下で動作する低圧力バッファガスクラスター源においてはアブレーション蒸気の膨張挙動がクラスター生成や輸送において大きな役割を果たすため、高速撮影によりアブレーション蒸気の膨張挙動を調べた。真空中ではアブレーションで生じた原子からの強い発光が見られるが、圧力を上げていくとアブレーション原子とバッファガス原子の衝突による脱励起(消光現象)が見られるようになる。Rapid Process ではクラスターの安定化のためにバッファガス原子との衝突が必要となるので、消光効果が強く見られる 10 Pa 以上のバッファガス圧力があればクラスターの安定化に十分な衝突回数が得られると考えた。さらにバッファガス圧力を上げるとアブレーション蒸気とバッファガスとの相互作用は流体的になり、バッファガスがアブレーション蒸気の膨張を妨げるようになる。100 Pa 以上の圧力ではアブレーション蒸気がバッファガスに閉じ込められてキャビティ出口にまで到達しなくなる。Rapid Process ではアブレーション蒸気自身の膨張挙動によりクラスターをキャビティから排出しなければならない都合から、100 Pa 以下の圧力において観察される可能性があると推測した。一方、Slow Process ではアブレーション蒸気とバッファガスとの間の熱交換によりアブレーション蒸気の冷却が行われるため、アブレーション蒸気を長時間キャビティ内に閉じ込める必要がある。したがって、Slow Process には 100 Pa 以上のバッファガス圧力において優位に働くと推測した。

6.1.2 Rapid Process について

Rapid Process によるクラスター生成を調べるために TOF 計測と AFM による蒸着粒子の観察を行った。50 Pa における TOF 計測では小さなクラスター (Al_2) のみ観測することができた。パルス幅は 400 μs となっており短パルス・高繰り返し動作に適していると考えられる。ナノサイズ ($N \sim 100$) のクラスターの生成を確認するために、蒸着粒子の観察を行ったが Rapid Process ではナノクラスターは見られなかった。クラスター生成条件(過飽和条件・衝突条件・クラスター成長条件)に関して定量的に考察を行った結果、本実

験ではアブレーション蒸気の生成量が不足していたためナノクラスターの生成が観察できなかったと推測した。より高強度のアブレーションレーザーの使用やキャビティ形状を利用した蒸気のパルス圧縮により蒸気密度を高め、大きなサイズのクラスターを生成することができれば高繰り返し (~ 1000 Hz) のクラスター源としての利用が期待できる。

6.1.3 Slow Process について

AFM による蒸着粒子の観察から、100 Pa 以上の圧力においてナノサイズ ($N \geq 100$) のクラスター生成が生じていることがわかった。バッファガス圧力を上げるにつれて蒸着したクラスターのサイズは大きくなり収量も増加した。これは、バッファガス圧力の増加によりアブレーション蒸気の冷却効率・閉じ込め効果が向上し、クラスター生成が促進されたためと考えられる。また、バッファガスの流量が増えたためにクラスターの輸送効率も高くなったと思われる。しかしながら、低圧バッファガスクラスター源は、クラスターをキャビティから取り出すのに数十ミリ秒の時間がかかってしまうので短パルス・高繰り返し動作には優れていない。より多くのクラスターを生成し、より短パルスで動作させるためにはバッファガス圧力を大幅に上げる必要がある。

6.2 高圧バッファガスクラスター源

6.2.1 クラスター源の性能評価

バッファガスのパルス供給により高圧 ($\sim$ MPa) で動作するクラスター源を作製し、TOFMS を用いて性能 (クラスター収量・パルス幅) を評価した。アルミニウムターゲットとシリコンターゲットにおいて実験を行い、どちらのターゲットにおいても最大でサイズ 200 程度のクラスターを観察した。クラスター収量が最大となるのはサイズ 50 付近であり、サイズ分布の起伏は小さかった。クラスタービームのパルス幅は典型的には $\sim 100 \mu\text{s}$ であり、低圧バッファガスクラスター源に比べると圧倒的に高いバッファガス圧力を用いることができたため大幅に改善された。クラスタービームのピークフラックスを見積もったところサイズ 50 においては $\sim 2 \times 10^6$ particles/cm²s であった。誘導加速マイクロトロンに導入することを考えると、1 ショットあたり 100 個程度のクラスターイオンが供給されることになる。重イオンビームの具体的な応用 (放射線育種や材料改質) を想定すると大幅なフラックスの改善が求められるが、低電流のイオンビームでも実行可能な基礎実験 (ストッピングパワーの計測など) に対しては適用できるだろう。

6.2.2 高フラックス化への指針

誘導加速マイクロトンにおいて基礎実験を行うことを考えた場合、多価イオン化の過程におけるロスや加速器内部での残留ガスとの荷電交換によるロスが存在するためクラスター源の高フラックス化が重要な課題となる。TOFMS や粒子速度計測装置により動作条件 (アブレーションレーザーフルエンス・バッファガス圧力) やクラスター源の形状 (滞留室・ノズル) がクラスター生成および輸送に与える影響を調査し、以下の高フラックス化への指針を見出した。

- アブレーションレーザー照射条件

蒸気生成量を増やすためにアブレーションレーザーフルエンスを上げても、蒸気のレーザー加熱のためにクラスター収量が増加しないことがわかった。レーザー加熱が生じないようにするためにはレーザーフルエンスは適切な強度に保ちながらターゲットへの照射スポット面積を増やすのがよいだろう。レーザースポットサイズをミリメートルオーダーに拡大することで2桁程度の収量の改善が期待できる。

- バッファガス圧力

バッファガス圧力が高いほどクラスター生成が促進されることが確認できた。よりクラスター生成収量を大きくするためにバッファガス圧力を上げるべきであるが、ノズル出口背圧の増加によりクラスタービームの指向性が低下する可能性がある。ノズル出口背圧を下げるためには真空系の強化を行うかパルスバルブの改良によりバッファガスの消費量を減らす必要がある。

- ノズル形状

超音速ノズルの形状によりクラスタービームの指向性 (マッハ数) をコントロールできることが示せた。クラスタービームの指向性はノズルのスロート断面積 (A^*) と出口断面積 (A) の比 (A/A^*) が大きいほど高くなった。本実験ではコニカルノズルを用いたが、ビーム直径が重要となるような配置を取る場合にはノズル出口における噴流のエンベロープが平行となるようなラヴェアルノズルを用いたほうがよい。また、ノズル形状に合わせてスキマー形状・配置を最適化することで利用可能なクラスター量を大幅に (2桁以上) 増やすことができると期待される。

- 滞留室形状

滞留室の長さが短いほど短パルスのクラスタービームが生成できるが、蒸気の冷却時間が短くなりクラスター生成に悪影響を与える可能性がある。短パルス化と蒸気の冷却がトレードオフの関係となるため最適な滞留室長さを決定する必要がある。

付 録 A 古典的核生成理論

非平衡準安定にある過飽和状態の気相はわずかな摂動を受けることによって液相へ転移する。その初期過程として気相内に微小な液滴 (クラスター) が生成され、液滴が成長し最終的に液相 (巨視的なサイズの液滴) へと転移する。クラスター核生成理論は転移の過程におけるクラスター生成およびクラスター成長を扱うモデルである。ここではクラスターを巨視的な液滴として扱う古典的核生成理論について述べる。

A.1 クラスター生成領域の熱力学的な設定

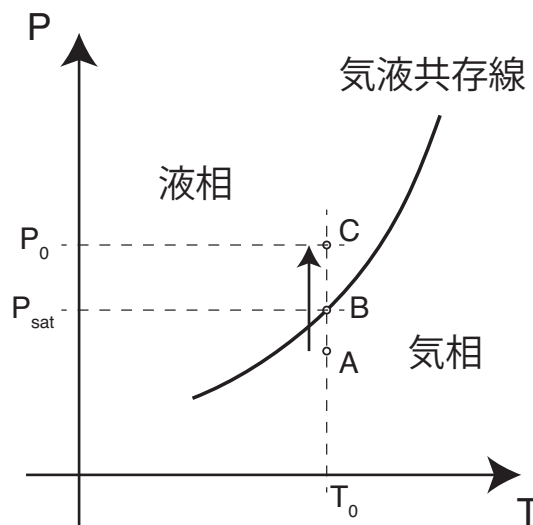


図 A.1: クラスター生成領域の状態図の上での扱い。

クラスター核生成理論におけるクラスター生成領域は非平衡準安定状態にある過飽和の気相である。熱力学的な議論のために図 A.1 のように状態 A から温度を T_0 に保ちながら圧力 P を上げていき、気体のまま過飽和状態 C (P_0, T_0) が達成された場合を考える。その過程で気液共存線上の状態 B を経由しており、この点での熱力学量 Y は下付き添字により Y_{sat} と表すことにする。また、気相 (液相) における熱力学量 Y を上付き添字により $Y^{v(l)}$ と表す。準安定状態の気相 C はわずかな摂動によって液相に転移する。この転移は

気相と液相の間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ によって駆動されている.

$$\Delta\mu = \mu^v(P_0, T_0) - \mu^l(P_0, T_0) > 0 \quad (\text{A.1})$$

気液共存線上の状態 B においては気相と液相の化学ポテンシャルは一致しており, 化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は状態 B からのずれが大きいほど大きくなる. 式 A.1 を状態 B における化学ポテンシャル $\mu_{\text{sat}}(T)$ を用いて

$$\Delta\mu = [\mu^v(P_0, T_0) - \mu_{\text{sat}}(T_0)] + [\mu_{\text{sat}}(T_0) - \mu^l(P_0, T_0)]$$

と書き直す. 右辺第 1 項は気相における化学ポテンシャルの変化となっており, 第 2 項は液相における化学ポテンシャルの変化となっている. 液相におけるギブス-デュエムの式¹ $d\mu^l = -s^l dT + dP/\rho^l$ ($dT = 0$) に対して液相の非圧縮性 ($\rho^l(P) = \rho_{\text{sat}}^l$) を適応し積分することにより

$$d\mu = \frac{dP}{\rho_{\text{sat}}^l} \Rightarrow [\mu_{\text{sat}}(T_0) - \mu^l(P_0, T_0)] = \frac{P_{\text{sat}} - P_0}{\rho_{\text{sat}}^l} \quad (\text{A.2})$$

が得られる. したがって, 状態 B における液体の圧縮係数 Z_{sat}^l および無次元量 S を導入することにより

$$\Delta\mu = k_B T \ln S - k_B T Z_{\text{sat}}^l \left(\frac{P_0}{P_{\text{sat}}} - 1 \right) \quad (\text{A.3})$$

$$S \equiv \exp \left[\frac{\mu^v(P_0, T_0) - \mu_{\text{sat}}(T_0)}{k_B T} \right], \quad Z_{\text{sat}}^l = \frac{P_{\text{sat}}}{\rho_{\text{sat}}^l k_B T}$$

と書き直される [110]. 無次元量 S は気体におけるギブス-デュエムの式 $d\mu^v = -s^v dT + dP/\rho^v$ (ただし, 等温過程なので $dT = 0$) および理想気体の式 $\rho^v(P_0) = P_0/k_B T$ を用いて

$$S = \exp \left[\frac{d\mu^v}{k_B T} \right] \sim \exp \left[\frac{dP}{\rho_{\text{sat}}^v k_B T} \right] = \exp \left[\frac{dP}{P_{\text{sat}}} \right] \quad (\text{A.4})$$

となり, $dP/P_{\text{sat}} \ll 1$ なのでマクローリン展開により

$$S \simeq 1 + dP/P_{\text{sat}} = 1 + \frac{P_0 - P_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{P_0}{P_{\text{sat}}} \quad (\text{A.5})$$

となる. 無次元量 S は飽和状態の圧力 P_{sat} と過飽和状態の圧力 P_0 の比になっており過飽和の程度を表す量である. そのため無次元量 S は過飽和比と呼ばれる. この関係を用いて式 A.3 は

$$\Delta\mu = k_B T \ln S - k_B T Z_{\text{sat}}^l (S - 1) \quad (\text{A.6})$$

¹ギブス自由エネルギー $G(T, P, N) = \mu N$ の全微分 $dG = -SdT + VdP + \mu dN$, $dG = d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu$ より $SdT - VdP + Nd\mu = 0$ となり, 両辺を N で割ることにより導出できる.

となり, 過飽和比 S のみによって表される. ここで圧縮係数 Z_{sat}^l は臨界温度 T_c に近くなければ 10^{-6} から 10^{-3} のオーダーであるため式 A.6 の右辺第 2 項は第 1 項に比べて無視できるほど小さい. 結局, 化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = k_B T \ln S \quad (\text{A.7})$$

と表しても良い.

以上でクラスター核生成理論におけるクラスター生成, 成長の駆動力である化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ を導出できた. クラスター核生成理論において温度 T および過飽和比 $S = P_0/P_{\text{sat}}$ が熱力学的物理量として非常に重要な役割を果たすことが分かる.

A.2 クラスター生成の熱力学

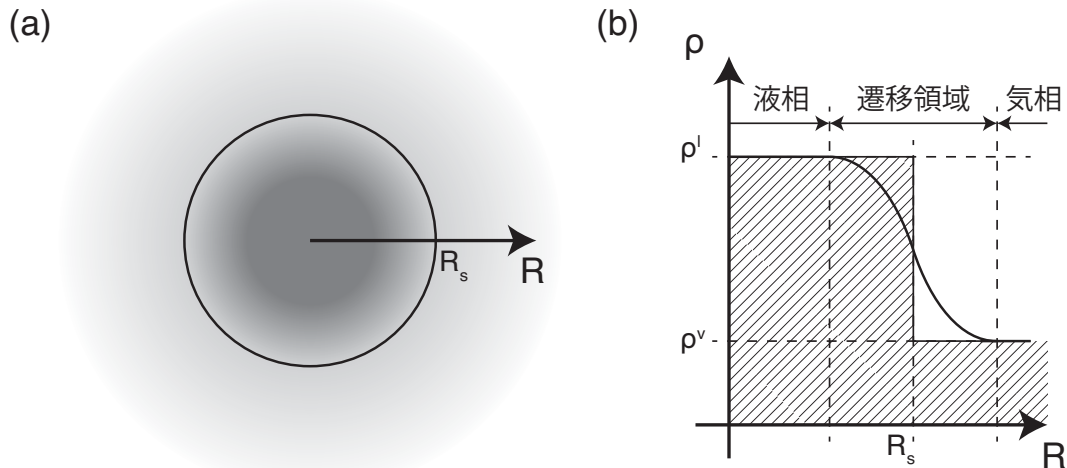


図 A.2: (a) 気相内部に生じた液滴の概念図. (b) 液滴における動径方向に対する密度分布.

サイズ n のクラスターを生成した際に生じるギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ はサイズ n のクラスターを生成するのに必要な最小の仕事量 $W_{\text{min}}(n)$ を表す. 熱力学的揺動理論 [111] に基づく考察によると, 平衡状態²におけるクラスターのサイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ はこの仕事量 $W_{\text{min}}(n)$ によって

$$\rho_{\text{eq}}(n) = \rho_1 \exp \left[-\frac{W_{\text{min}}(n)}{k_B T} \right] \quad (\text{A.8})$$

と表され, この分布に比例した確率でクラスターが生成される. ρ_1 は温度依存の定数である. このため, クラスター核生成理論においてギブス自由エネルギーの変化量 ΔG を中心

²ここにおける平衡状態とは非平衡準安定状態な過飽和状態の寿命が緩和時間に対して十分に長いときに達成される状態である.

に議論が行われる.

過飽和状態の気相からサイズ n のクラスターを1つだけ生成した場合のギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ について考えよう. 気相内部に生じたクラスターは図 A.2 のように中心付近では液相であるが, 表面付近では中心から遠ざかるにつれて密度が徐々に小さくなり, 最終的に気相となるような遷移領域を持っている. 議論を簡単にするために遷移領域に半径 R_s の表面を定義し, 内部 ($R < R_s$) を液相, 外部 ($R > R_s$) を気相と完全に分割する. つまり, クラスターを半径 R_s の球液滴として扱う. 半径 R_s の定義として遷移領域の範囲で自由度がある. 半径 R_s を液相に属する粒子数 $N^l = \rho^l V^l$ と気相に属する粒子数 $N^v = \rho^v V^v$ の和が全系の粒子数 N となるように選ぶことによりギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = n(\mu^l - \mu^v) + \gamma_s A_s = -n\Delta\mu + \gamma_s A_s \quad (\text{A.9})$$

と表すことができる³. A_s は液滴の表面積であり γ_s は表面張力である. この式は次のように解釈できる. 化学ポテンシャル μ は系に1つの粒子を加えたときのギブス自由エネルギーの増加量である. したがって中央の辺の第1項は気相から n 個の粒子を取り除き, 液相に n 個の粒子を加えたときのギブス自由エネルギーの増加量に相当する. また, 中央の辺の第2項は液滴の表面張力による自由エネルギーの増加を表す. クラスターサイズが大きくなると, バルク液相に近づくための安定化と表面積の拡大による不安定化の競合が生じる. $\Delta\mu$ として式 A.6 を用い, γ_s としてバルクの液相の平面における表面張力 γ_∞ 用いることにより,

$$\Delta G(n) = -nk_B T \ln S + \gamma_\infty A_s(n) \quad (\text{A.10})$$

となる. サイズ n は液滴の体積 $4\pi R_s^3/3$ に比例し, 表面積 $A_s(n)$ は液滴の半径 R_s によって $4\pi R_s$ と表されるため表面積 $A_s(n)$ は $n^{2/3}$ に比例する. ギブス自由エネルギーの変化量は定数 g を用いて

$$\Delta G(n) = -nk_B T \ln S + gn^{2/3} \quad (\text{A.11})$$

となることが分かった. ギブス自由エネルギーの変化量 ΔG はサイズ n に対して図 A.3 のように振る舞う. ΔG が最大になる臨界サイズ n_c が存在することが分かる.

$$n_c = \left[\frac{2}{3} \frac{g}{k_B T \ln S} \right]^3. \quad (\text{A.12})$$

臨界サイズ n_c よりも小さなクラスターは小さくなるほど安定であるため, 平均的には気相に向かって後退する. 一方, 臨界サイズ n_c よりも大きなクラスターは大きくなるほど安定であるため, 平均的には液相に向かって成長する. 臨界サイズ n_c よりも大きなク

³厳密な導出は参考文献 [110] に示されている.

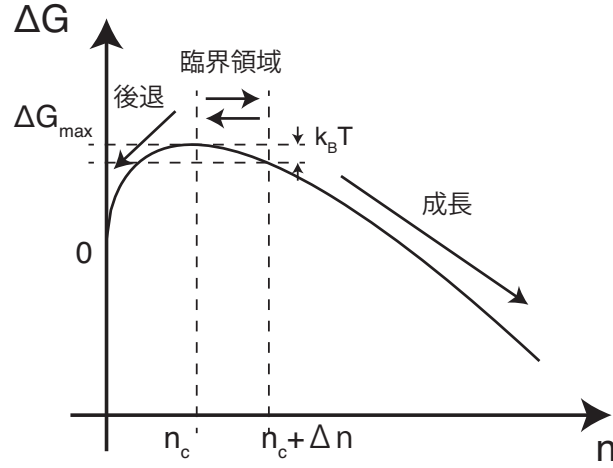


図 A.3: ギブス自由エネルギーの変化量 ΔG のサイズ依存性.

スターであっても臨界サイズ n_c の付近では揺動 $k_B T$ による後退が起こりうる. 揺動により後退が起こりうるような臨界領域を考える. 臨界サイズ n_c の付近で ΔG を展開し 3 次以上の項を無視すると

$$\Delta G(n) = \Delta G(n_c) + \frac{1}{2} \Delta G^{(2)}(n_c) (n - n_c)^2 \quad (\text{A.13})$$

となる. ただし, 上付き添字 (2) はサイズ n に関する 2 階微分を表す. 後退が起こりうる領域は揺動 $k_B T$ によって

$$|\Delta G(n) - \Delta G(n_c)| \leq k_B T \quad (\text{A.14})$$

と表され, 式 A.13 より臨界領域は

$$n_c \leq n \leq n_c + \Delta n \quad \left(\Delta n = \left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta G^{(2)}(n_c)}{k_B T} \right]^{-1/2} \right) \quad (\text{A.15})$$

となる. 臨界領域のクラスターは $k_B T$ の揺動によって未臨界の領域 $n < n_c$ に後退しうるが, 臨界領域を超えたクラスターは揺動によって未臨界の領域に戻ることはなく, バルクの液相に向かって不可逆に成長する. ここでもクラスター成長の臨界を決定している熱力学物理量は温度 T および過飽和度 S である.

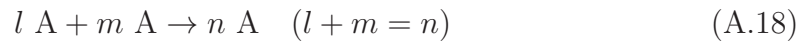
A.3 クラスター成長の動力学

熱力学的揺動理論に基づく平衡サイズ分布の式 A.8 に式 A.11 を代入してみよう.

$$\rho_{\text{eq}}(n) = \rho_1 \exp(n \ln S - \beta g n^{2/3}) = \rho_1 S^n \exp(-\beta g n^{2/3}). \quad (\text{A.16})$$

ただし $\beta = 1/k_B T$ である。平衡サイズ分布 $\rho_{eq}(n)$ は臨界サイズ n_c で最小値を取り、 n が大きくなるにつれて指数的に大きくなり、 $n \rightarrow \infty$ では無限大に発散してしまう。当然、このようなことが現実に起こることはなく平衡状態が達成される前の段階で有限に制限される。また、熱力学的揺動理論では平衡サイズ分布 $\rho_{eq}(n)$ に比例したクラスター生成が生じることが仮定されているが、 n 個の原子 A が一度に凝集してサイズ n のクラスター A_n が生じるような反応の確率は次に議論するように無視できるほど小さい。そのため、この状態は不自然な平衡 (constrained equilibrium) と呼ばれる。実際に達成されるサイズ分布 $\rho(n, t)$ を考えるためにクラスターの成長に関する以下の仮定を導入する。

- 単原子の数密度 ρ^v は非常に大きい。
クラスターが生成、成長すると単原子が消費されるが、単原子の減少がクラスター生成、成長過程に影響を与えないほど単原子が十分に存在するとする。また、生成されたクラスターよりも十分に単原子の数密度が大きいとする。
- クラスターの成長は単原子の結合または単原子の解離のみによって記述される。
サイズ n のクラスター A_n が生成される過程として以下のようなものが考えられる。



過飽和の気相内部でのサイズ n のクラスター生成は (A.17) の成長過程が支配的である。反応 (A.18) は凝固 (coagulation) と呼ばれる過程である。気相の原子の数密度がクラスターの数密度よりも遥かに大きければクラスター同士の衝突頻度よりもクラスターと単原子の衝突頻度が遥かに多いので凝固過程 (A.18) よりも成長過程 (A.17) が支配的となる。当然、過程 (A.19) のような n 個の原子の凝集によるサイズ n のクラスター生成は無視できるほど稀である。クラスターの解離過程を導入すると次のような反応で表される。



- クラスターの結合、解離反応確率は直前の反応と無関係である。(マルコフ過程)
結合、解離の反応の確率は直前の状態に無関係である。反応確率はサイズ n のみに依存し、クラスター A_n が単原子との結合により A_{n+1} となる確率を前進確率 $f(n)$ とし、クラスター A_n が解離により A_{n-1} となる確率を後退確率 $b(n)$ とする。クラスター A_n の結合、解離の関係を図 A.4 に示した。

この描像では初期状態として単原子のみが存在し、最初にクラスター A_2 が生成され、クラスター A_2 から A_3 が、 A_3 から A_4 が順に生成されていき、最終的に十分に大きなサイズ

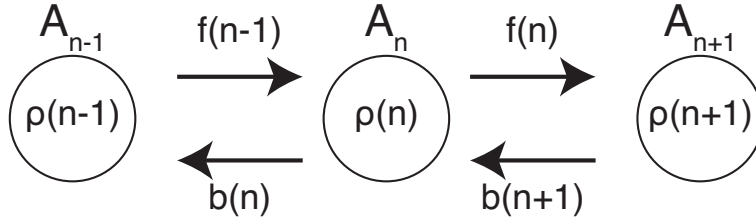


図 A.4: クラスタ核生成理論におけるクラスター成長過程における結合, 解離の概念図.

のクラスター A_n まで生成される. このときのサイズ分布 $\rho(n, t)$ の時間変化は以下のよう記述できる.

$$\frac{d\rho(n, t)}{dt} = J(n-1, t) - J(n, t). \quad \left(J(n, t) = f(n)\rho(n, t) - b(n+1)\rho(n+1, t) \right) \quad (\text{A.21})$$

$J(n, t)$ は A_n から A_{n+1} への実効的流出を表す. 小さなクラスターに関しては数密度はすぐに一定値に収束し一定の実効的流出 $J(n, t)$ によって大きなクラスターが生成されていく. 十分大きなサイズ N のクラスターまで一定値に収束した状態を定常非平衡 (steady-nonequilibrium) と呼び, 定常非平衡状態における物理量を添字 st を用いて表すことにする. この状態では各サイズ n に対して A_{n-1} からの実効的流入 $J_{\text{st}}(n-1)$ と A_{n+1} への流出 $J_{\text{st}}(n)$ が釣り合っている. $n < N$ に対して $J_{\text{st}}(n-1) = J_{\text{st}}(n)$ であるため

$$J_{\text{st}}(n) = J_0 \quad (n < N) \quad (\text{A.22})$$

が成立している. ここで J_0 は定数である. J_0 は定常非平衡状態におけるクラスターの生成率を表している. 過飽和状態が達成されるとクラスター生成が始まり小さなクラスターから順に生成されていく. 定常非平衡状態では各サイズでの実効的流出が一定値になるように分布が調整される. 前進確率 $f(n)$ に関してはクラスターと衝突した単原子が必ず結合すると仮定すれば単原子の単位面積当たりのフラックス j を用いれば

$$f(n) = jA_s(n) \quad (\text{A.23})$$

と表すことができる. $A_s(n)$ はサイズ n のクラスターの表面積である. フラックス j は気体運動論 [111] により

$$j = \frac{P^v}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{A.24})$$

と与えられる. m は単原子の質量であり P^v は気相の圧力である. 一方, 後退確率 $b(n)$ に関しては気体運動論ではなくクラスター表面の特性が支配的であるため演繹的に扱うことは困難である. 代わりに式 A.8 で表される不自然な平衡状態が成立している場合を考えることにより前進確率 $f(n)$ との関係を与えることできる. 不自然な平衡状態が成立して

いる場合には、各サイズのクラスターの間での実効的な移動は存在しないため全ての n に対して $J(n, t) = 0$ である。すると、不自然な平衡状態でのサイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ を用いることにより後退確率 $b(n)$ と前進確率 $f(n)$ の以下の関係が得られる。

$$b(n) = f(n-1) \frac{\rho_{\text{eq}}(n-1)}{\rho_{\text{eq}}(n)}. \quad (\text{A.25})$$

したがって、サイズ n のクラスターからサイズ $n+1$ のクラスターへの流出 $J(n, t)$ について

$$\frac{J(n, t)}{f(n)\rho_{\text{eq}}(n)} = \frac{\rho(n, t)}{\rho_{\text{eq}}(n)} - \frac{\rho(n+1, t)}{\rho_{\text{eq}}(n+1)} \quad (\text{A.26})$$

の関係を得る。定常非平衡状態に到達すると十分に大きな N まで $J(n) = J_0$ である。式 A.26 においてサイズ n に関して 2 から十分に大きな N まで両辺の総和を取ることに

$$J_0 \sum_{n=2}^N \frac{1}{f(n)\rho_{\text{eq}}(n)} = \sum_{n=2}^N \left[\frac{\rho_{\text{st}}(n)}{\rho_{\text{eq}}(n)} - \frac{\rho_{\text{st}}(n+1)}{\rho_{\text{eq}}(n+1)} \right] = \frac{\rho_{\text{st}}(2)}{\rho_{\text{eq}}(2)} - \frac{\rho_{\text{st}}(N+1)}{\rho_{\text{eq}}(N+1)} \quad (\text{A.27})$$

となる。中央の辺において最初と最後の項以外は相殺することを用いた。比較的小さなクラスターにおいては実効的な流出 J_0 を達成するための不自然な平衡状態における分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ からの乖離が小さく不自然な平衡状態における分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ に近い分布を取る。

$$\frac{\rho_{\text{st}}(n)}{\rho_{\text{eq}}(n)} \rightarrow 1. \quad (n \rightarrow 2). \quad (\text{A.28})$$

一方、大きなクラスターになるほど、一定の流出 J_0 が存在するために不自然な平衡状態における分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ との比が小さくなっている必要があり乖離は大きくなっていく。なぜなら、実効的な流出 J_0 が存在するためにはサイズ n のクラスターとサイズ $n+1$ のクラスターの比率 $\rho_{\text{sat}}(n+1)/\rho_{\text{sat}}(n)$ が不自然な平衡状態におけるもの $\rho_{\text{eq}}(n+1)/\rho_{\text{eq}}(n)$ よりも小さくなっている必要があり、この関係を $\rho_{\text{sat}}(n+1)/\rho_{\text{eq}}(n+1) < \rho_{\text{sat}}(n)/\rho_{\text{eq}}(n)$ と書き替えることにより

$$\frac{\rho_{\text{sat}}(2)}{\rho_{\text{eq}}(2)} > \frac{\rho_{\text{sat}}(3)}{\rho_{\text{eq}}(3)} > \dots > \frac{\rho_{\text{sat}}(n)}{\rho_{\text{eq}}(n)} > \dots \quad (\text{A.29})$$

となるためである。 $N \rightarrow \infty$ とすると $\rho_{\text{eq}}(N) \rightarrow \infty$ に対して $\rho_{\text{st}}(N)$ は有限値であるため、

$$\frac{\rho_{\text{st}}(N)}{\rho_{\text{eq}}(N)} \rightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty) \quad (\text{A.30})$$

となる。したがって、式 A.27 において $N \rightarrow \infty$ とすると、

$$J_0 = \left[\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{f(n)\rho_{\text{eq}}(n)} \right]^{-1} \quad (\text{A.31})$$

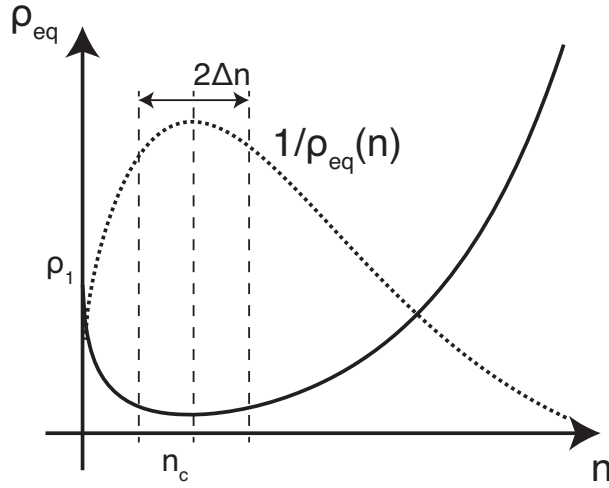


図 A.5: 不自然な平衡におけるサイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$. 点線は $1/\rho_{\text{eq}}(n)$ の挙動.

となり, 定常非平衡状態におけるクラスター生成率 J_0 が導出される. ここで不自然な平衡における分布関数は図 A.5 のように臨界領域において小さな値となっており特に大きなサイズにおいては指数的に発散している. したがって $1/f(n)\rho_{\text{eq}}(n)$ は臨界領域において大きな値をとるので式 A.31 において臨界領域の寄与が重要になっている. 臨界サイズ n_c が十分に大きければ式 A.31 の総和を積分に置き換えることができ

$$J_0 = \left[\int_2^\infty \frac{1}{f(n)\rho_{\text{eq}}(n)} dn \right]^{-1} \quad (\text{A.32})$$

を得ることができる. 式 A.13 におけるギブズ自由エネルギーの変化量 ΔG の展開を考えれば平衡サイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ は

$$\rho_{\text{eq}}(n) \sim \rho_{\text{eq}}(n_c) \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \Delta G^{(2)}(n_c) (n - n_c)^2 \right] \quad (\text{A.33})$$

のように近似することができ, ガウシアン分布となることが分かる. このガウシアン幅は臨界領域の幅程度であり図 A.5 の点線のように鋭いピークとなる. 式 A.33 を中心が n_c の δ 関数として扱うことにより式 A.32 の積分を実行することができて

$$J_0 = L f(n_c) \rho_{\text{eq}}(n_c) \quad \left(L = \sqrt{-\frac{1}{2\pi} \beta \Delta G^{(2)}(n_c)} \right) \quad (\text{A.34})$$

となる. このようにクラスターの核生成率 J_0 は臨界サイズ n_c におけるクラスターの特性によって表される. このことは核生成率 J_0 は障壁である臨界サイズ n_c において制限されていることを意味している. 不自然な平衡状態のサイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ から分かるように臨界サイズ n_c 付近のクラスターの密度は小さくなるためにそこからの実効的流出を大き

くすることができないためである。クラスターの生成率 J_0 を決定している臨界サイズ n_c やギブス自由エネルギーの変化量 ΔG は温度 T および過飽和度 S の関数である。

最後に古典的クラスター核生成理論による予測がどのような時に適用できるのかについて考える。古典的クラスター核生成理論が正しさは液滴モデルによるギブス自由エネルギーの変化 $\Delta G(n)$ が適用できるかどうかによる。液滴モデルではクラスターをマクロな対照として扱うためクラスターのサイズが小さいときには量子性が強く現れるので適用することはできない。したがって、平衡サイズ分布 $\rho_{\text{eq}}(n)$ はサイズが十分大きなときには正しいがサイズが小さくときには正しくないだろう。臨界サイズ n_c が正しいためにはサイズ n_c のクラスターがマクロな対照とみなせる程度に十分大きくなければならない。クラスターの核生成率 J_0 に関しては特に臨界サイズ n_c 付近におけるギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ によって決まっている。もし臨界サイズ n_c がマクロな対照とみなせない程小さかった場合、液滴モデルによる予測が適応できないため J_0 の予測は正しくない。この場合、各サイズにおけるギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ を数値計算などによって求めることができれば核生成率 J_0 を見積もることができる。しかし、臨界サイズ n_c が十分に大きいときには、サイズが小さいときのギブス自由エネルギーの変化量 $\Delta G(n)$ の詳細が分からないにもかかわらず、液滴モデルによる核生成率 J_0 の予測が正しい結果を与える。したがって臨界サイズ n_c が古典的クラスター核生成理論の正しさを確認する上での重要な目安となるだろう。

参考文献

- [1] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O'Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162, 1985.
- [2] DS Bethune, RD Johnson, JR Salem, MS De Vries, and CS Yannoni. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*, 366(6451):123, 1993.
- [3] Tian Huang, Jin Zhao, Min Feng, Alexey A Popov, Shangfeng Yang, Lothar Dunsch, and Hrvoje Petek. A molecular switch based on current-driven rotation of an encapsulated cluster within a fullerene cage. *Nano letters*, 11(12):5327–5332, 2011.
- [4] Shinobu Aoyagi, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Kuniyoshi Sugimoto, Masaki Takata, Yasumitsu Miyata, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Hiroshi Okada, Takeshi Sakai, et al. A layered ionic crystal of polar Li@ C₆₀ superatoms. *Nature chemistry*, 2(8):678, 2010.
- [5] Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Hiroshi Sano, and Nobumasa Yamada. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters*, 16(2):405–408, 1987.
- [6] A Paul Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science*, 271(5251):933–937, 1996.
- [7] Tetsuya Makimura, Yasuhiko Kunii, and Kouichi Murakami. Light emission from nanometer-sized silicon particles fabricated by the laser ablation method. *Japanese journal of applied physics*, 35(9R):4780, 1996.
- [8] Chu-Wei Jiang and Martin A Green. Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications. *Journal of applied physics*, 99(11):114902, 2006.
- [9] Eun-Chel Cho, Sangwook Park, Xiaojing Hao, Dengyuan Song, Gavin Conibeer, Sang-Cheol Park, and Martin A Green. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells. *Nanotechnology*, 19(24):245201, 2008.

- [10] Werner Brandt, Anthony Ratkowski, and RH Ritchie. Energy loss of swift proton clusters in solids. *Physical Review Letters*, 33(22):1325, 1974.
- [11] D Hasselkamp and A Scharmann. Molecular effects in ion-induced secondary electron spectra. *Physics Letters A*, 96(5):259–262, 1983.
- [12] N Oda, F Nishimura, Y Yamazaki, and S Tsurubuchi. Energy and angular spectra of electrons emitted from foils by ion beams. *Nuclear Instruments and Methods*, 170(1-3):571–575, 1980.
- [13] VH Ponce, E Gonzalez Lepera, W Meckbach, and IB Nemirovsky. Molecular effects in beam-foil electron transfer to the continuum. *Physical Review Letters*, 47(8):572, 1981.
- [14] Y Yamazaki and N Oda. Origin of convoy electrons produced by swift neutral hydrogen and proton beams traversing carbon foils. *Physical review letters*, 52(1):29, 1984.
- [15] Arthur Kantrowitz. Nucleation in very rapid vapor expansions. *The Journal of chemical physics*, 19(9):1097–1100, 1951.
- [16] Ch Tomaschko, M Schurr, R Berger, G Saemann-Ischenko, H Voit, A Brunelle, S Della-Negra, and Y LeBeyec. Visualization of craters in a langmuir–blodgett film from the impact of 23 MeV C ions. *Rapid communications in mass spectrometry*, 9(10):924–926, 1995.
- [17] Isao Yamada, Jiro Matsuo, Noriaki Toyoda, and Allen Kirkpatrick. Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 34(6):231–295, 2001.
- [18] Z Insepov and I Yamada. Molecular dynamics study of shock wave generation by cluster impact on solid targets. In *Ion Beam Processing of Materials and Deposition Processes of Protective Coatings*, pages 16–22. 1996.
- [19] Jiro Matsuo, Noriaki Toyoda, Makoto Akizuki, and Isao Yamada. Sputtering of elemental metals by ar cluster ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 121(1-4):459–463, 1997.

- [20] N Toyoda, J Matsuo, and I Yamada. Surface modification with gas cluster ion beams from fundamental characteristics to applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216:379–389, 2004.
- [21] K Baudin, A Brunelle, M Chabot, S Della-Negra, J Depauw, D Gardes, P Håkansson, Y Le Beyec, A Billebaud, M Fallavier, et al. Energy loss by MeV carbon clusters and fullerene ions in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 94(3):341–344, 1994.
- [22] A Brunelle, S Della-Negra, J Depauw, D Jacquet, Y Le Beyec, and M Pautrat. Reduced charge state of MeV carbon cluster constituents exiting thin carbon foils. *Physical Review A*, 59(6):4456, 1999.
- [23] Ch Tomaschko, D Brandl, R Kügler, M Schurr, and H Voit. Energy loss of MeV carbon cluster ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 103(4):407–411, 1995.
- [24] S Tomita, M Murakami, N Sakamoto, S Ishii, K Sasa, T Kaneko, and H Kudo. Reduction in the energy loss of 0.5-MeV-per-atom carbon-cluster ions in thin carbon foils. *Physical review A*, 82(4):044901, 2010.
- [25] Toshiaki Kaneko. Theory of average charge and energy loss of cluster ions in foils. *Physical Review A*, 66(5):052901, 2002.
- [26] Kazumasa Narumi, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, Michi-hiko Mannami, Yuichi Saitoh, Shunya Yamamoto, Yasushi Aoki, and Hiroshi Naramoto. Energy losses of B clusters transmitted through carbon foils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 135(1-4):77–81, 1998.
- [27] Shen Yixiong, Lu Xiting, Jiang Dongxing, and Shen Dingyu. Au-marked rbs technique for measuring the energy loss of small heavy-ion clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 179(4):480–484, 2001.
- [28] W-H He, H-S Kang, D-Y Shen, R Nie, Y-X Shen, and F-R Ding. Enhancement of nuclear energy loss of Al_3 cluster during ion beam mixing. *Nuclear Instruments*

and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 201(3):449–452, 2003.

- [29] A Brunelle, S Della-Negra, J Depauw, D Jacquet, Y Le Beyec, M Pautrat, K Baudin, and HH Andersen. Enhanced secondary-ion emission under gold-cluster bombardment with energies from keV to MeV per atom. *Physical Review A*, 63(2):022902, 2001.
- [30] H Dammak, A Dunlop, D Lesueur, A Brunelle, S Della-Negra, and Y Le Beyec. Tracks in metals by MeV fullerenes. *Physical review letters*, 74(7):1135, 1995.
- [31] N Kuroda, N Ishikawa, Y Chimi, A Iwase, H Ikeda, R Yoshizaki, and T Kambara. Effects of defect morphology on the properties of the vortex system in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ irradiated with heavy ions. *Physical Review B*, 63(22):224502, 2001.
- [32] Yosuke Yuri, Kazumasa Narumi, Atsuya Chiba, Yoshimi Hirano, and Yuichi Saitoh. Study on the coloration response of a radiochromic film to MeV cluster ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 872:126–130, 2017.
- [33] George Basbas and RH Ritchie. Vicinage effects in ion-cluster collisions with condensed matter and with single atoms. *Physical Review A*, 25(4):1943, 1982.
- [34] NR Arista and A Gras-Marti. Cluster stopping power for an electron gas at finite temperatures: calculations for hydrogen and water clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(40):7931, 1991.
- [35] 小牧研一郎 藤本文範. **イオンビーム工学**. 内田老鶴圃, 1995.
- [36] ML Kaplan, SR Forrest, PH Schmidt, and T Venkatesan. Optical and electrical properties of ion-beam-irradiated films of organic molecular solids and polymers. *Journal of applied physics*, 55(3):732–742, 1984.
- [37] L Calcagno, G Compagnini, and G Foti. Structural modification of polymer films by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 65(1-4):413–422, 1992.
- [38] H Amekura, N Okubo, N Ishikawa, D Tsuya, K Mitsuishi, Y Nakayama, UB Singh, SA Khan, S Mohapatra, and DK Avasthi. Swift heavy ion irradiation of zno

- nanoparticles embedded in silica: Radiation-induced deoxidation and shape elongation. *Applied Physics Letters*, 103(20):203106, 2013.
- [39] 酒井泰雄. **高強度荷電粒子ビームの縦方向圧縮動力学に関するスケーリング実験**. PhD thesis, 東京工業大学, 2017.
- [40] A Colder, O Marty, B Canut, M Levalois, P Marie, X Portier, SMM Ramos, and M Toulemonde. Latent track formation in germanium irradiated with 20, 30 and 40 MeV fullerenes in the electronic regime. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 174(4):491–498, 2001.
- [41] Ken Takayama, Toshikazu Adachi, Masayoshi Wake, and Katsuya Okamura. Racetrack-shape fixed field induction accelerator for giant cluster ions. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 18(5):050101, 2015.
- [42] Ken Takayama and Junichi Kishiro. Induction synchrotron. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 451(1):304–317, 2000.
- [43] Ken Takayama, Yoshio Arakida, Tanuja Dixit, Taiki Iwashita, Tadaaki Kono, Eiji Nakamura, Kazunori Otsuka, Yoshito Shimosaki, Kota Torikai, and Masayoshi Wake. Experimental demonstration of the induction synchrotron. *Physical review letters*, 98(5):054801, 2007.
- [44] T Yoshimoto, M Barata, T Iwashita, S Harada, D Arakawa, T Arai, X Liu, T Adachi, H Asao, E Kadokura, et al. Heavy ion beam acceleration in the KEK digital accelerator: Induction acceleration from 200 keV to a few tens of MeV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 733:141–146, 2014.
- [45] K Takayama, T Yoshimoto, M Barata, Leo Kwee Wah, Liu Xingguang, T Iwashita, S Harada, T Adachi, T Arai, D Arakawa, et al. Induction acceleration of heavy ions in the KEK digital accelerator: Demonstration of a fast-cycling induction synchrotron. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 17(1):010101, 2014.
- [46] Tanuja S Dixit, Taiki Iwashita, and Ken Takayama. Induction acceleration scenario from an extremely low energy in the KEK all-ion accelerator. *Nuclear Instruments*

and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 602(2):326–336, 2009.

- [47] Ken Takayama, Yoshio Arakida, Taiki Iwashita, Yoshito Shimosaki, Tanuja Dixit, and Kota Torikai. All-ion accelerators: An injector-free synchrotron. *Journal of Applied Physics*, 101(6):063304, 2007.
- [48] Kazuhiko Horioka. Progress in particle-beam-driven inertial fusion research: Activities in japan. *Matter and Radiation at Extremes*, 3(1):12, 2018.
- [49] A Brenac, F Chandezon, H Lebius, A Pesnelle, S Tomita, and BA Huber. Multifragmentation of highly charged C_{60} ions: Charge states and fragment energies. *Physica Scripta*, 1999(T80B):195, 1999.
- [50] VR Bhardwaj, PB Corkum, and DM Rayner. Internal laser-induced dipole force at work in C_{60} molecule. *Physical review letters*, 91(20):203004, 2003.
- [51] A Herrmann, E Schumacher, and L Wöste. Preparation and photoionization potentials of molecules of sodium, potassium, and mixed atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 68(5):2327–2336, 1978.
- [52] J Huang, HS Carman Jr, and RN Compton. Low-energy electron attachment to C_{60} . *The Journal of Physical Chemistry*, 99(6):1719–1726, 1995.
- [53] Yan Chai, Ting Guo, Changming Jin, Robert E Haufler, LP Felipe Chibante, Jan Fure, Lihong Wang, J Michael Alford, and Richard E Smalley. Fullerenes with metals inside. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(20):7564–7568, 1991.
- [54] Thomas G Dietz, Michael A Duncan, David E Powers, and Richard E Smalley. Laser production of supersonic metal cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*, 74(11):6511–6512, 1981.
- [55] Gerd Ganteför, HR Siekmann, Hans O Lutz, and Karl-Heinz Meiwes-Broer. Pure metal and metal-doped rare-gas clusters grown in a pulsed arc cluster ion source. *Chemical Physics Letters*, 165(4):293–296, 1990.
- [56] I Katakuse, T Ichihara, Y Fujita, T Matsuo, T Sakurai, and H Matsuda. Mass distributions of copper, silver and gold clusters and electronic shell structure. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 67(2):229–236, 1985.

- [57] RE Palmer, S Pratontep, and H-G Boyen. Nanostructured surfaces from size-selected clusters. *Nature Materials*, 2(7):443, 2003.
- [58] Hisato Yasumatsu, Tetsuichiro Hayakawa, Shinichi Koizumi, and Tamotsu Kondo. Unisized two-dimensional platinum clusters on silicon (111)- 7×7 surface observed with scanning tunneling microscope. *The Journal of chemical physics*, 123(12):124709, 2005.
- [59] TP Martin, U Näher, and H Schaber. Evidence for octahedral shell structure in aluminum clusters. *Chemical physics letters*, 199(5):470–474, 1992.
- [60] Kenneth E Schriver, John L Persson, Eric C Honea, and Robert L Whetten. Electronic shell structure of group-iii-a metal atomic clusters. *Physical review letters*, 64(21):2539, 1990.
- [61] Oleg Kostko, Stephen R Leone, Michael A Duncan, and Musahid Ahmed. Determination of ionization energies of small silicon clusters with vacuum ultraviolet radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(9):3176–3181, 2009.
- [62] Walt A de Heer, Paolo Milani, and A Chtelain. Spin relaxation in small free iron clusters. *Physical review letters*, 65(4):488, 1990.
- [63] MD Morse, ME Geusic, JR Heath, and RE Smalley. Surface reactions of metal clusters. ii. reactivity surveys with D_2 , N_2 , and CO. *The Journal of chemical physics*, 83(5):2293–2304, 1985.
- [64] Yoon Mi Hamrick and Michael D Morse. Comparative cluster reaction studies of the vanadium, niobium, and tantalum series. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(17):6494–6501, 1989.
- [65] U Heiz, F Vanolli, L Trento, and W-D Schneider. Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup. *Review of Scientific Instruments*, 68(5):1986–1994, 1997.
- [66] R Becker and Werner Doring. Kinetic treatment of the nucleation in supersaturated vapors. 1954.
- [67] Max Volmer. *Kinetics of phase formation*. Air Force Cambridge Research Center, Geophysics Research Division '85, 1940.

- [68] Y Kuwata, Boris S Luk'yanchuk, and Takashi Yabe. Nanocluster formation within the vapor plume produced by nanosecond laser ablation: effect of the initial density and pressure distributions. In *High-Power Laser Ablation III*, volume 4065, pages 441–452. International Society for Optics and Photonics, 2000.
- [69] T Ohkubo, M Kuwata, B Luk'yanchuk, and T Yabe. Numerical analysis of nanocluster formation within ns-laser ablation plume. *Applied physics A*, 77(2):271–275, 2003.
- [70] Karine Gouriet, LV Zhigilei, and TE Itina. Molecular dynamics study of nanoparticle evolution in a background gas under laser ablation conditions. *Applied Surface Science*, 255(10):5116–5119, 2009.
- [71] Daniel J Lim, Hyungson Ki, and Jyoti Mazumder. Mass removal modes in the laser ablation of silicon by a Q-switched diode-pumped solid-state laser (DPSSL). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(12):2624, 2006.
- [72] Won-Kyu Rhim and Kenichi Ohsaka. Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. *Journal of crystal growth*, 208(1-4):313–321, 2000.
- [73] Pramond D Desai. Thermodynamic properties of iron and silicon. *Journal of physical and chemical reference data*, 15(3):967–983, 1986.
- [74] PD Maker and RW Terhune. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 137(3A):A801, 1965.
- [75] Wladimir Marine, L Patrone, Boris Luk'yanchuk, and Marc Sentis. Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation. *Applied surface science*, 154:345–352, 2000.
- [76] Akiko Okano and Kunio Takayanagi. Neutral silicon clusters produced by laser ablation in vacuum. *Applied surface science*, 127:362–367, 1998.
- [77] David B Geohegan, Alex A Puretzky, Gerd Duscher, and Stephen J Pennycook. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation. *Applied Physics Letters*, 72(23):2987–2989, 1998.

- [78] Junichi Muramoto, Yoshiki Nakata, Tatsuo Okada, and Mitsuo Maeda. Influences of preparation conditions on laser-ablated si nano-particle formation processes observed by imaging laser spectroscopy. *Applied surface science*, 127:373–377, 1998.
- [79] Junichi Muramoto, Takahiro Inmaru, Yoshiki Nakata, Tatsuo Okada, and Mitsuo Maeda. Spectroscopic imaging of nanoparticles in laser ablation plume by re-decomposition and laser-induced fluorescence detection. *Applied Physics Letters*, 77(15):2334–2336, 2000.
- [80] Yoshiki Nakata, Junichi Muramoto, Tatsuo Okada, and Mitsuo Maeda. Particle dynamics during nanoparticle synthesis by laser ablation in a background gas. *Journal of applied physics*, 91(3):1640–1643, 2002.
- [81] SJ Buckman and B Lohmann. Low-energy total cross section measurements for electron scattering from helium and argon. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 19(16):2547, 1986.
- [82] Christian Kasigkeit, Konstantin Hirsch, Andreas Langenberg, Thomas Möller, Jürgen Probst, Jochen Rittmann, Marlene Vogel, Jörg Wittich, Vicente Zamudio-Bayer, Bernd von Issendorff, et al. Higher ionization energies from sequential vacuum-ultraviolet multiphoton ionization of size-selected silicon cluster cations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20):11148–11152, 2015.
- [83] Robert R Hudgins, Motoharu Imai, Martin F Jarrold, and Philippe Dugourd. High-resolution ion mobility measurements for silicon cluster anions and cations. *The Journal of chemical physics*, 111(17):7865–7870, 1999.
- [84] MPJ Van Staveren, HB Brom, LJ De Jongh, and Y Ishii. Energetics of charged small metal particles. *Physical Review B*, 35(14):7749, 1987.
- [85] Alexander Goldberg, Josep Oliva, Noelle Walsh, Franklin Martinez, Gerrit Marx, Lutz Schweikhard, and Antonio Fernández-Barbero. Stability and electron affinities of negatively charged aluminium clusters: A computational study. *Afinidad*, 66(542), 2009.
- [86] KA Jackson, M Yang, I Chaudhuri, and Th Frauenheim. Shape, polarizability, and metallicity in silicon clusters. *Physical Review A*, 71(3):033205, 2005.
- [87] Oleg Kostko, Stephen R Leone, Michael A Duncan, and Musahid Ahmed. Determination of ionization energies of small silicon clusters with vacuum ultraviolet radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(9):3176–3181, 2009.

- [88] DJ Trevor, DM Cox, KC Reichmann, RO Brickman, and A Kaldor. Ionizing laser intensity dependence of the silicon cluster photoionization mass spectrum. *Journal of Physical Chemistry*, 91(10):2598–2601, 1987.
- [89] 菊池弘. **偏光レーザービームを用いたレーザー加工の高効率化と高機能化**. PhD thesis, 大阪府立大学, 2016.
- [90] WC Wiley and Ii H McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1150–1157, 1955.
- [91] Ranran Liu, Qiyao Li, and Lloyd M Smith. Detection of large ions in time-of-flight mass spectrometry: effects of ion mass and acceleration voltage on microchannel plate detector response. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 25(8):1374–1383, 2014.
- [92] SS Harilal, CV Bindhu, MS Tillack, F Najmabadi, and AC Gaeris. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *Journal of Applied Physics*, 93(5):2380–2388, 2003.
- [93] SS Harilal, CV Bindhu, VPN Nampoore, and CPG Vallabhan. Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma. *Applied physics letters*, 72(2):167–169, 1998.
- [94] M Pellarin, B Baguenard, M Broyer, J Lermé, JL Vialle, and A Perez. Shell structure in photoionization spectra of large aluminum clusters. *The Journal of chemical physics*, 98(2):944–950, 1993.
- [95] Avik Halder and Vitaly V Kresin. Spectroscopy of metal “superatom” nanoclusters and high- T_c superconducting pairing. *Physical Review B*, 92(21):214506, 2015.
- [96] WD Knight, Keith Clemenger, Walt A de Heer, Winston A Saunders, MY Chou, and Marvin L Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical review letters*, 52(24):2141, 1984.
- [97] George Alameddin, Joanna Hunter, Douglas Cameron, and Manfred M Kappes. Electronic and geometric structure in silver clusters. *Chemical physics letters*, 192(1):122–128, 1992.
- [98] Mark B Knickelbein. Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chemical physics letters*, 192(1):129–134, 1992.

- [99] D Rayane, P Melinon, B Cabaud, A Hoareau, B Tribollet, and M Broyer. Close-packing structure of small barium clusters. *Physical Review A*, 39(11):6056, 1989.
- [100] Martin F Jarrold and J Eric Bower. Mobilities of metal cluster ions: Aluminum and the electronic shell model. *The Journal of chemical physics*, 98(3):2399–2407, 1993.
- [101] TP Martin, U Näher, and H Schaber. Evidence for octahedral shell structure in aluminum clusters. *Chemical physics letters*, 199(5):470–474, 1992.
- [102] B Baguenard, M Pellarin, J Lermé, JL Vialle, and M Broyer. Competition between atomic shell and electronic shell structures in aluminum clusters. *The Journal of chemical physics*, 100(1):754–755, 1994.
- [103] Anne K Starace, Colleen M Neal, Baopeng Cao, Martin F Jarrold, Andrés Aguado, and José M López. Correlation between the latent heats and cohesive energies of metal clusters. *The Journal of chemical physics*, 129(14):144702, 2008.
- [104] Nedko Drebov and Reinhart Ahlrichs. Small clusters of aluminum and tin: Highly correlated calculations and validation of density functional procedures. *The Journal of chemical physics*, 134(12):124308, 2011.
- [105] Amir Chamaani, Ehsan Marzbanrad, Mohammad Reza Rahimipour, Maziar S Yaghmaee, Alireza Aghaei, Reza Darvishi Kamachali, and Yashar Behnamian. Thermodynamics and molecular dynamics investigation of a possible new critical size for surface and inner cohesive energy of al nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(11):6059–6067, 2011.
- [106] JL Kohl and WH Parkinson. Measurement of the neutral-aluminum photoionization cross-section and parameters of the $3p\ ^2P^0$ - $3s3p^2\ ^2S_{1/2}$ autoionization doublet. *The Astrophysical Journal*, 184:641–652, 1973.
- [107] Thi Viet Bac Phung, Taihei Hashimoto, Kyoshi Nishikawa, and Hidemi Nagao. Theoretical studies on ionization potential of aluminum clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(15):3602–3612, 2009.
- [108] Shigeo Maruyama, Lila R Anderson, and Richard E Smalley. Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters. *Review of scientific instruments*, 61(12):3686–3693, 1990.

- [109] Urmi Ray, Martin F Jarrold, J Eric Bower, and Joe S Kraus. Photodissociation kinetics of aluminum cluster ions: determination of cluster dissociation energies. *The Journal of chemical physics*, 91(5):2912–2921, 1989.
- [110] V.I Kalikmanov. Nucleation theory, 2013 2013.
- [111] Lev Davidovich Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical physics*. Pergamon Press, London, United Kingdom, 1958.

謝辞

本研究は多くの方々からの御指導・御協力をいただいたことで遂行することができました。お世話になりました多くの方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

本研究の指導教官である長谷川純准教授には修士課程からの5年間に渡り、懇切丁寧なご指導をいただきました。長谷川先生には我々学生のために進捗ゼミや輪行ゼミ、合同ゼミなど多くの時間を割いていただいております。普段から質問、議論を快く受けていただきました。大変なご迷惑をおかけすることも多々ありましたが、見限ることなくご指導を続けてくださったおかげで研究を継続することができました。深く感謝申し上げます。

一昨年退職された堀岡一彦教授には、普段から研究について御相談にのっていただきました。多くの御助言をいただくだけでなく、激励していただけたことで研究に対する意欲を保つことができました。また、実験に必要な物品や装置などの使用を快くご承諾いただいたことで、研究を潤滑に進めることができました。大変感謝いたします。

河村徹先生には、研究室の合同ゼミを通して多くのご助言をいただきました。河村研究室の素過程にまで及ぶ議論は本研究を遂行する上で参考となりました。大変感謝しております。

産総研の岩田康嗣博士には、産総研における研修を通して実験の指導だけでなく、ノート書き方などの実験作法や研究倫理までもご教授いただきました。産総研における研修を通して学んだ知識はクラスター源および分析装置を製作する上で大変役立ちました。篤く感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構の高山健博士には、研究会やシンポジウムにお招きいただき、興味深い話を聴講させていただくだけでなく研究成果の発表を行う機会もいただきました。科学技術に関わるだけでなく、歴史や文化などについても多くの知見を御教授いただき、多くの物事に興味を持つきっかけとなりました。また、高山先生の研究に対する意欲は見習うべきものとして、研究を遂行する上で大きな励みとなりました。大変感謝しております。

すずかけ台分析部門の鈴木元也様と秋本由佳様には顕微鏡 (AFM, SEM) の使い方の御指導や試料の作成について御助言をいただきました。誠に感謝しております。

本研究の装置製作のために多くの方の力をお借りしました。大岡山およびすずかけ台の工作部門の方々には複雑な形状の部品の製作していただき、ときには工作に関する助言もいただきました。原子炉研工作室の鶴岡様、土井様には多くの装置部品を製作していた

だき，また自身で加工をする際には多くの機械設計・工作に関する工夫をご教示いただきました．心より感謝いたします．

長谷川研究室の板垣君，橋本君，塚本君，馮君，田端君，臼井君，Justian 君には日頃から装置の組み立てや実験準備を手伝っていただきました．心より感謝いたします．