

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13607

研究課題名(和文) プラズマ近接場分光法の開発

研究課題名(英文) Development of plasma evanescent spectroscopy

研究代表者

蓮尾 昌裕 (Masahiro, Hasuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：40218433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ対向壁表面から光の波長程度の領域のみの蛍光を計測するプラズマ近接場分光法を開発した。

具体的には溶融石英とその表面に金薄膜を付けた表面に、大気圧低温ヘリウムプラズマジェットを照射し、光の全反射配置で発光スペクトルを250～800 nmの波長範囲で計測した。その結果、表面近傍では窒素分子とヘリウム原子の発光強度が大きく増加することが示唆された。また、レーザー誘起近接場蛍光スペクトルとプラズマ中準安定原子の表面反射を関連付ける数理モデルを構築した。半導体レーザーを用いたドップラーフリー分光システムを構築し、レーザー誘起近接場蛍光の観測を試みたが、有意な信号は得られなかった。

研究成果の概要(英文)：I developed plasma evanescent spectroscopy, which measures emission from the plasma in the light wavelength region from the wall surface.

Specifically, I irradiated a prism surface made of fused quartz and its gold-deposited surface with an atmospheric pressure and low temperature helium plasma jet, and measured emission spectra with the internal total reflection geometry in the light wavelength range from 250 to 800 nm. As the results, it was suggested that emission intensities of excited nitrogen molecules and excited helium atoms in the vicinity of the surfaces largely increase. On the other hand, I developed a mathematical model to describe the relation between laser-induced evanescent fluorescence and the reflection of metastable atoms at the surface. I also developed a Doppler-free spectroscopic system with diode lasers and tried to observe laser-induced evanescent fluorescence, but the fluorescence has not been detected so far.

研究分野：プラズマ基礎

キーワード：プラズマ分光診断 全反射分光 プラズマ壁相互作用

1. 研究開始当初の背景

プラズマ粒子の表面近傍での挙動のその場観測は、表面で生じるプラズマ素過程やプラズマ粒子リサイクリングにおける境界条件の理解に必須である。しかし、そのための手法が無い状況であり、特にプラズマに直接影響を与えることのない光での観測法の確立が求められている。

一方、原子物理や応用光学、量子エレクトロニクスの分野では、表面や物質ナノ構造に光の波長スケールで局在する近接場光が表面近傍の原子の観測に使われている。研究代表者も光の全反射に伴う近接場光や表面プラズモン励起を用いて、表面近傍での原子の高精度分光[引用文献①②]や検出[③]を行ってきた。また、レーザー誘起蛍光分光法[④]やレーザー吸収分光法[⑤]を用いてプラズマ中の励起原子の衝突過程や速度分布の計測を行ってきた。しかし、表面近傍のプラズマ粒子の観測はなされておらず、その展開を本研究で図ることとした。

2. 研究の目的

表面近傍に存在するプラズマ粒子のみを選択してその場観測できる、近接場光を用いたプラズマ分光法の原理と有効性を実証することである。

具体的には、直角プリズムを対向壁としたプラズマとプラズマからの蛍光をプリズムの全反射配置で観測する分光系を組み合わせることで、表面近傍 1 μm 以内に存在する励起イオン、原子、分子からの蛍光（近接場蛍光）を観測する手法を開発する。さらに、プリズム表面に金属を蒸着することで、プラズマに対する金属壁面の効果を観測する。また、レーザー光を入射することでプラズマ中の準安定原子を励起し、その際に生じる近接場蛍光の励起スペクトルから、表面での原子の入射および反射（脱離）の速度分布や反射率を評価する計測法を構築する。

3. 研究の方法

(1) 近接場蛍光スペクトル計測法の開発と表面プラズマ分光

①図1に示すように熔融石英製の全反射プリズムをプラズマ対向壁にした装置を設計・製作する。

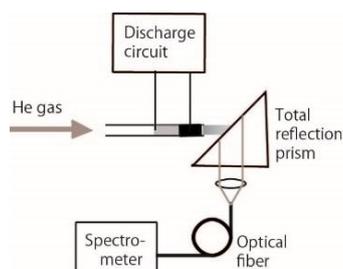


図1. 近接場蛍光スペクトルの計測図

②全反射を満たす立体角のみで光を集光する光学系を組み、分光器に入射する。

③大気圧低温プラズマジェットを対象に、250~800 nm の波長範囲で近接場蛍光のスペクトルを計測する。なお、45° の角度から観測した場合の近接場光の侵入深さの波長依存性を図2に示す。

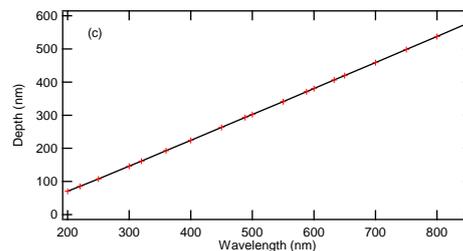


図2. 観測角 45° での近接場光の侵入深さの波長依存性

④プラズマを直接観測することで、バルクプラズマからの蛍光スペクトルを計測し、③の結果と比較する。

⑤全反射面に 10 nm 程度の金薄膜をつけても実効的に全反射条件が保たれる。そこで、プラズマ照射面を金薄膜をつけたガラス面に変更し、②~④の計測を行う。

(2) レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の計測数理モデルの構築

①図3に示すようにプリズム下面から全反射面に垂直に半導体レーザー光を入射することを想定し、様々な速度で運動するプラズマ粒子の光励起や近接場蛍光の効率を定式化する。

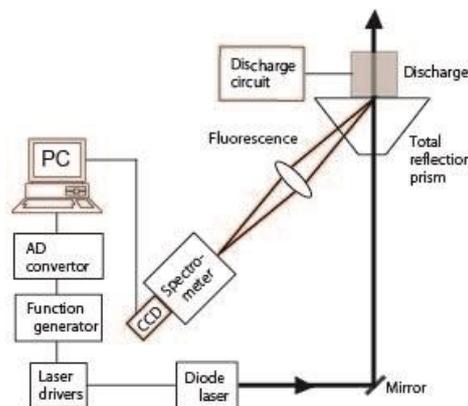


図3. レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の計測概念図

②レーザー光の波長を掃引して得られる近接場蛍光の励起スペクトルの形状解析より、入射粒子と反射粒子の壁面への速度分布および表面での準安定原子の反射率を評価する手法を開発する。

4. 研究成果

(1) 近接場蛍光スペクトル計測法の開発と表面プラズマ分光

全反射プリズムの表面、および金を約 10 nm 成膜した熔融石英板をマッティングオイルで

全反射プリズムに貼り付けた試料の金薄膜表面に、ヘリウムガスを動作ガスとした大気圧低温プラズマジェットを照射した。全反射配置で得られる発光スペクトル、照射表面を含めた発光スペクトル、プリズムのない状況で得られるバルクプラズマの発光スペクトルを、図 4 (熔融石英表面へのプラズマ照射)、図 5 (金薄膜表面へのプラズマ照射) のそれぞれ(a)(b)(c)に示す。

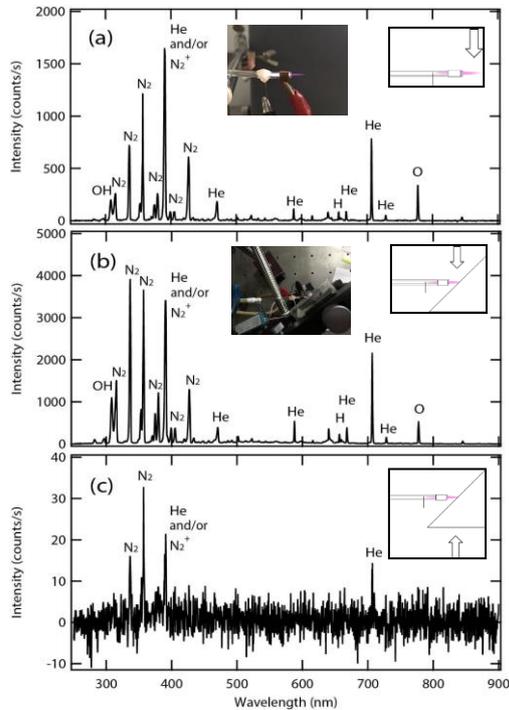


図 4. 熔融石英表面へのプラズマ照射時の発光スペクトル。(a)(b)(c)の観測配置をそれぞれの挿入図で示す。

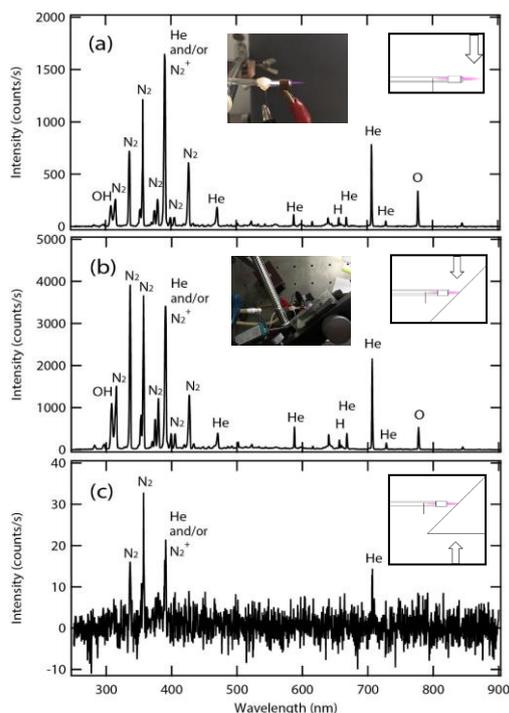


図 5. 金薄膜表面へのプラズマ照射時の発光スペクトル。(a)(b)(c)の観測配置をそれぞれの挿入図で示す。

れ挿入図で示す。

バルクプラズマからはヘリウム原子、窒素分子、水素原子、酸素原子、OHの輝線が観測される。各発光スペクトルの輝線強度を各観測領域体積と比較したところ、熔融石英表面への照射時にはバルクプラズマに比べて全体的に発光量が数倍程度増加し、表面近傍では窒素分子の発光が約 900 倍、ヘリウム原子の発光が約 300 倍増加することが示唆された。一方、金薄膜表面への照射時にはバルクプラズマに比べてヘリウム原子の発光が 10 倍程度増加し、表面近傍では窒素分子の発光が約 700 倍、ヘリウム原子の発光が約 300 倍増加することが示唆された。

(2) レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の計測数理モデルの構築

図 3 に示した計測系を念頭に、プラズマ中の準安定原子からレーザー光によって励起された原子が、近接場光の侵入深さ内で蛍光を発する効率を評価した。

ここで、表面垂直方向の速さ成分 v を持つ準安定原子密度を $n(v)$ 、アインシュタインの A 、 B 係数をそれぞれ A 、 B 、レーザー光のエネルギー密度を ρ_{laser} 、近接場光の侵入深さを δ 、計測系の観測効率を C とする。

表面に向う準安定原子からの励起に伴う蛍光強度は、

$$I^{\text{in}}(v) = Cn(v)B\rho_{\text{laser}} \int_0^{\infty} \exp(-A\frac{z}{v}) dz \times \frac{\delta}{2v} A$$

$$= Cn(v)B\rho_{\text{laser}} \frac{\delta}{2}$$

で与えられる。

次に、表面から離れる準安定原子に関して検討する。表面で全ての準安定原子が脱励起せずに反射される (すなわち、反射率 100 %) とすると、蛍光強度は

$$I^{\text{out}}(v) = Cn(v)B\rho_{\text{laser}} \int_0^{\delta/2} \int_0^{\delta/2-z} \frac{\delta}{v} \exp(-A\frac{z}{v}) dt Adz$$

で与えられる。一方、全て表面で脱励起する場合 (すなわち、反射 0 %)、プラズマ中の電子励起の効率が高くないことを考慮すると、レーザー光によって励起される準安定原子がなくなり、

$$I^{\text{out}}(v) = 0$$

となる。

計算のモデルケースとして、 $n(v)$ をマクスウェル速度分布とし、近接場光の侵入深さを 500 nm、蛍光を発する状態の寿命を 25 ns とした。横軸に v を取ってレーザー誘起近接場蛍光の強度をプロットしたものが、図 6 である。図中の点線が準安定励起原子の表面での反射率が 100 % の場合、赤線が 0 % の場合である。また、図 7 は図 6 の中心部を拡大したものである。負の v が、準安定原子が表面に入射する場合を表す。この図の v をレーザー光のドップラー効果に基づいて波長に変換

すると、レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の励起スペクトルになる。

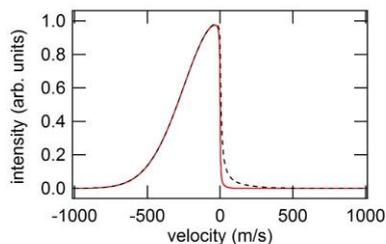


図 6. レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の励起スペクトルの計算例

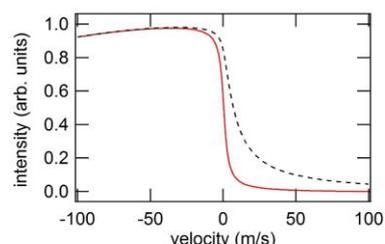


図 7. レーザー誘起プラズマ近接場蛍光の励起スペクトルの計算例。中心部の拡大図。

反射率 100 % の場合には、直感的に入射粒子と反射粒子で同じスペクトルが予想されるが、実際には、レーザー光で励起された原子は寿命 25 ns の間に 10 μm 程度移動するため、近接場蛍光を発しないまま、近接場光領域の外に出る。そのため、表面から離れる原子からの近接場蛍光は、 v の増加に伴って急激に減少する。しかし、図 7 に示すスペクトル中心部では、反射率が 100 % と 0 % で量的な違いが明確に見られる。この違いを計測することで、表面の反射率やその速度依存性が評価できることが明らかになった。

このようなスペクトルの計測を目指し、半導体レーザー分光装置を開発した。その性能評価のために、直径 300 μm のマイクロプラズマの空間分布計測を行った。その結果の一例が図 8 である。一方、現在のところレーザー誘起近接場蛍光の信号は得られていない。

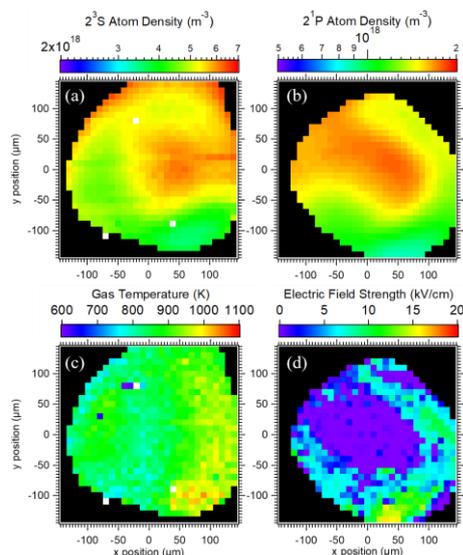


図 8. 開発した半導体レーザー分光装置で計

測した直径 300 μm のヘリウムプラズマの (a) 2^3S 準安定原子密度、(b) 2^1P 励起原子密度、(c) ガス温度、(d) 電場強度の空間分布

<引用文献>

- ① S. Tojo, M. Hasuo and T. Fujimoto, *vPhys. Rev. Lett.* 92, 053001 (4pp) (2004).
- ② S. Tojo and M. Hasuo, *Phys. Rev. A* 71, 12508 (6pp) (2005).
- ③ D. Schneble, M. Hasuo, T. Anker, T. Pfau and J. Mlynek, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2685-2689 (2003).
- ④ Y. Ohta, M. Hasuo and T. Fujimoto, *Opt. Commun.* 210, 245-250 (2002).
- ⑤ H. Matsukuma, T. Shikama and M. Hasuo, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44, 075206 (7pp) (2011).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, *Spatially Resolved Measurements of Metastable Atom Density and Electric Field Strength in a Microhollow Cathode Helium Plasma by Laser Absorption Spectroscopy*, *Plasma and Fusion Res.*, 査読有、accepted.
- ② K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, *Laser absorption spectroscopy for measurement of He metastable atoms of a microhollow cathode plasma*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、57, 01AA03 (5pp) 2018. DOI:10.7567/JJAP.57.01AA03

[学会発表] (計 18 件)

- ① M. Hasuo, J. Kakutani, K. Ueno, K. Fujii, T. Shikama and M. Tanaka, *Observation of excited particles near a surface irradiated with an atmospheric pressure plasma jet by total-reflection emission spectroscopy*, ISPlasma2018/IC-PLANT2018, 2018.
- ② K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, *Spatially resolved laser absorption spectroscopy on a microhollow cathode He plasma*, ISPlasma2018/IC-PLANT2018, 2018.
- ③ K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, L. Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, *Spatially Resolved Measurements of Metastable Atom Density and Electric Field*

- Strength in a Microhollow Cathode Helium Plasma by Laser Absorption Spectroscopy, The 26th International Toki Conference (ITC-26), 2018.
- ④ 蓮尾昌裕, 角谷仁郎, 上野佳祐, 藤井恵介, 四竈泰一, 田中美穂, 全反射発光分光による大気圧ヘリウムプラズマジェット照射表面の励起種観測, Plasma Conference 2017, 2017.
- ⑤ 角谷 仁郎, 上野 佳祐, 藤井 恵介, 四竈 泰一, 蓮尾 昌裕, 垂直共振器面発光レーザーを用いたヘリウムプラズマ中 1s2p 原子の時間分解スペクトル計測, Plasma Conference 2017, 2017.
- ⑥ 上野 佳祐, 亀淵 健太, 角谷 仁郎, 松岡 雷士, 難波 慎一, 藤井 恵介, 四竈 泰一, 蓮尾 昌裕, レーザー吸収分光法によるマイクロホローカソード He プラズマ中準安定原子密度および電場強度の空間分解計測, Plasma Conference 2017, 2017.
- ⑦ M. Hasuo, K. Torii, S. Yamawaki, K. Katayama, J. Kakutani, K. Ueno, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and K. Kamebuchi, Spatially resolved absorption spectroscopy on microhollow cathode plasmas with noble gases using vertical-cavity surface-emitting lasers, 18th Laser Aided Plasma Diagnostics, 2017.
- ⑧ M. Hasuo, Emission spectroscopy on an atmospheric pressure and low temperature plasma jet with total reflection geometry, International Conference on Research and Application of Plasmas, 2017.
- ⑨ 上野 佳祐, 亀淵 健太, 角谷 仁郎, 松岡 雷士, 難波 慎一, 藤井 恵介, 四竈 泰一, 蓮尾 昌裕, レーザー吸収分光法によるマイクロホローカソードヘリウムプラズマ中準安定原子の空間分解計測, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017.
- ⑩ 角谷仁郎, 上野佳祐, 亀淵健太, 田中美穂, 藤井 恵介, 四竈 泰一, 蓮尾 昌裕, 大気圧低温ヘリウムプラズマジェットの空間分解診断に向けたレーザー吸収分光, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017.
- ⑪ M. Hasuo, Emission spectroscopy with total reflection geometry for an atmospheric pressure, low temperature plasma jet, ISPlasma2017/IC-PLANT2017, 2017.
- ⑫ K. Kamebuchi, K. Katayama, K. Ueno, J. Kakutani, S. Namba, K. Fujii, T. Shikama and M. Hasuo, Spatially resolved laser absorption spectroscopy on a microhollow cathode argon plasma, ISPlasma2017/IC-PLANT2017, 2017.
- ⑬ K. Ueno, K. Kamebuchi, J. Kakutani, Leo Matsuoka, S. Namba, K. Fujii, T.

Shikama and M. Hasuo, Laser absorption spectroscopy for measurement of He metastable atoms of a microhollow cathode plasma, ISPlasma2017/IC-PLANT2017, 2017.

- ⑭ 蓮尾 昌裕, 大気圧低温プラズマジェット
の全反射配置発光分光, プラズマ・核融合
学会 第 33 回年会, 2016.
- ⑮ 上野 佳祐, 亀淵 健太, 角谷 仁郎, 松岡
雷士, 難波 慎一, 藤井 恵介, 四竈 泰一,
蓮尾 昌裕, マイクロホローカソードプラ
ズマの He 準安定原子計測に向けたレー
ザー吸収分光, 第 77 回応用物理学会秋季
学術講演会, 2016.
- ⑯ 亀淵健太, 片山光一, 上野佳祐, 角谷仁
郎, 難波 慎一, 藤井 恵介, 四竈 泰一,
蓮尾 昌裕, マイクロホローカソードアル
ゴンプラズマの空間分解診断に向けたレー
ザー吸収分光, 日本物理学会 2016 年秋
季大会, 2016.
- ⑰ 蓮尾 昌裕, 表面近傍の励起原子観測に向
けた全反射配置プラズマ分光, 日本物理
学会 第 71 回年次大会, 2016.
- ⑱ 亀淵 健太, 片山 光一, 藤井 恵介, 四竈
泰一, 蓮尾 昌裕, マイクロホローカソー
ドアルゴンプラズマの診断に向けたレー
ザー吸収分光計測, プラズマ・核融合学
会第 32 回年会, 2015.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://oel.me.kyoto-u.ac.jp/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蓮尾 昌裕 (HASUO, Masahiro)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40218433

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

田中 美穂 (TANAKA, Miho)
角谷 仁郎 (KAKUTANI, Jiro)
上野 佳祐 (UENO, Keisuke)
藤井 恵介 (FUJII, Keisuke)
四竈 泰一 (SHIKAMA, Taiichi)