

クラスター源としてのスパッターアイオン源



研究ノート

交久瀬 五 雄*

Sputtering Ion Source for Micro-Clusters

Key Words : Micro-cluster, Shell Model, Super Shell, Fivefold Symmetry

1. はじめに

クラスターとは原子または簡単な分子が数個から数千個集まった系¹⁾で、丁度分子と固体の中間に位置する。この系では、原子はほとんど表面にあり、内部エネルギーより表面エネルギーが重要である。

金属クラスターでは原子核と同様に、殻模型(shell model)が成立し^{2,3)}、核分裂に似た分裂過程^{4,5,6)}が見られる。また、固体には見られない5回回転対称形である正20面体を取り得る^{7,8)}。この形は単位面積あたりの表面エネルギーが最小になる(1, 1, 1)面でできた正4面体が20個集まった形である。

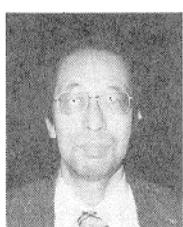
日本では、超微粒子の久保効果⁹⁾の予想が刺激になって、上田等による超微粒子の作成¹⁰⁾、井野等による電子顕微鏡観察による5回回転対称形の発見¹¹⁾などクラスターより大きい超微粒子の研究が盛んであった。その伝統はクラスターにも受け継がれ、1987年には箱根でクラスター関係としては日本で初めて国際会議が開かれ、菅野等による理論的考察¹²⁾、近藤等によるクラスターの化学的性質の研究¹³⁾等が発表され、続いて飯島等による金クラスターの電子

顕微鏡観察¹⁴⁾、高木等によるクラスタービーム照射による均一薄膜の作成¹⁵⁾、フラーレン関係の研究とその研究は拡大し、1994年9月には神戸国際会議場においてクラスターの国際会議(International Symposium on Small Particle and Inorganic Clusters 7)が開かれ日本から100あまりの発表がなされるに至った。

クラスターを作る方法としては、ばらばらな原子を凝縮させて作る方法と、固体をクラスターまで細分化して作る方法がある。前者の方法として、レーザー蒸発法、オーブンで試料を蒸発させ原子状の試料を作り、不活性ガス(He, Ar等)と共に真空中に断熱膨張させ、クラスターまで凝縮させる方法がある。これら的方法は真空中にガスを断熱膨張させて作るため、低温(内部エネルギーの小さい)のクラスターを作ることができる。

固体をクラスターまで細分化する方法として、数keVから數+keVの原子を試料に照射してスパッタリングでクラスターを作る方法(SIMS法)がある。従来、SIMSではスパッターされた原子に注目しクラスターにはあまり注意が払われていなかった。というのは、この方法では、サイズが大きくなるにしたがって指数関数的に生成効率が下がり、任意のサイズの生成効率をコントロールする事ができないためである。しかし、この方法で作ったクラスターイオンは温度が高く、分裂、蒸発などの研究をするには都合がよい。またほとんどの物質について正負両イオンのクラスターを作ることができる。以下にクラスター源として我々が使っているスパッ

* Itsuo KATAKUSE
1941年6月4日生
1971年大阪大学理学部理学研究科
博士
現在、大阪大学理学部、宇宙地球
科学科、地球物性学講座、助教授、
理学博士、質量分析、クラスター
科学
TEL 06-850-5515



ターリングイオン源について述べ、その結果の1つである水銀クラスターについて述べる。

2. 1次イオン源

スパッターアイオン源ではクラスターの生成効率はサイズが大きくなるにしたがって指数関数的に減少するので、サイズの大きいクラスターまで観測するためには、強力な1次イオン源と効率の良い引き出しレンズ系が必要になる。阪大では安価で小型のわりにはイオン強度の大きい放電型1次イオン源を開発した¹⁶⁾。その断面図を図1に示す。イオン源は円盤状の中心に4mm ϕ の穴のあいた陽極、マコール（またはBN）の絶縁物、円筒形の陰極から成り立っている。陽極を2つの陰極で挟み、適当な真空中度(10^{-5} Torr オーダー)で陽極に10kV程度の電圧を印加すると放電が開始する。電子は陽極を中心にして振動し、陽極に吸収されるまでの電子の全道程は実際のイオン源の大きさよりかなり長く、良い真空中度でも放電が持続する。生成された陽イオンは左右の陰極に向かって加速される。図では左側に向かったイオンが1.6mmの開口部から出していく。Xeガスを導入し、10kVの電圧を印加した場合、約7keVのエネルギーのイオンが1番多く生成する。放電電流は印加電圧を10kVと一定にしガス圧でコントロールする。放電電流0.5~1mAにおいて10 μ A程度のイオン電流がとれる。

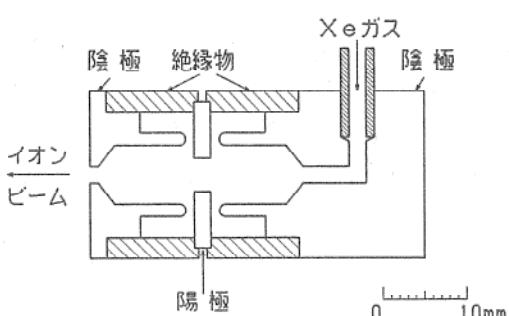


図1 放電型1次イオン源の断面図

図2はスッパッターアイオン源の模式図である。1次イオン源の陰極は加速電圧と同電位となっている。このため、1次イオンはエネルギーを失うことなく試料を衝撃する事ができるほか、

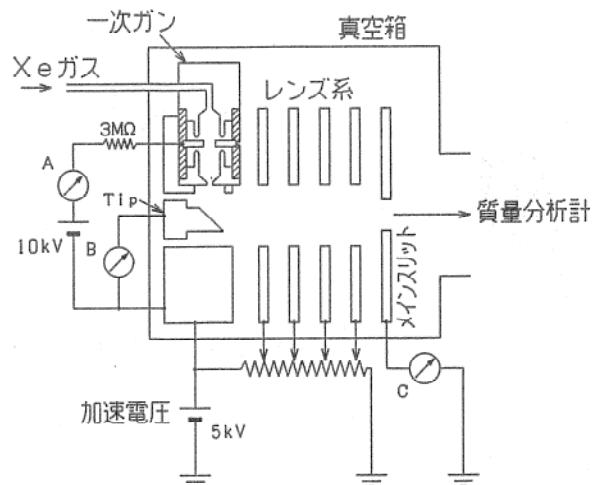


図2 スッパッターアイオン源の模式図

引き出される2次クラスターイオンの極性を変えた場合(正イオンから負イオンあるいはその逆)でもレンズ電圧を微調整するだけでベストの状態が得られる。また、クラスターを生成するための試料は1次イオン源の1.6mmの穴から約5mmのところにセットする事ができる。そのため、レンズ系で1次イオンをフォーカスしなくともイオンが広がる前に試料を衝撃することができる。試料についたイオン衝撃の痕跡から推定すると、イオンの空間的な強度分布は中心部に直径0.7mmの密度の大きい部分があり、その周りに直径3mmのハローの部分がある。生成した2次クラスターイオンはレンズ電極によって加速、収束され主スリットに導かれる。このイオン源を用いて我々は $(Ag)_n^+$ では $m/z=26,000^{17)}$, $(CsI)_n Cs^+$ では $100,000^{18,19)}$ 程度の質量のクラスターを得ている。

3. 水銀クラスター(ファンデルワールスクラスターから金属クラスターへ)

水銀とセシウム金属のアマルガムをXeイオンで衝撃すると $(Hg)_n Cs^+$ の形のクラスターイオンが生成する。サイズnが40以下のところのイオン量の変化と40以上での変化の様子が違っていた。

3-1 小さいクラスター

水銀の2量体の結合エネルギーは0.07eVで原子間距離も固体水銀に比べて10%程度大きいことから、小さいクラスターでは金属的でない

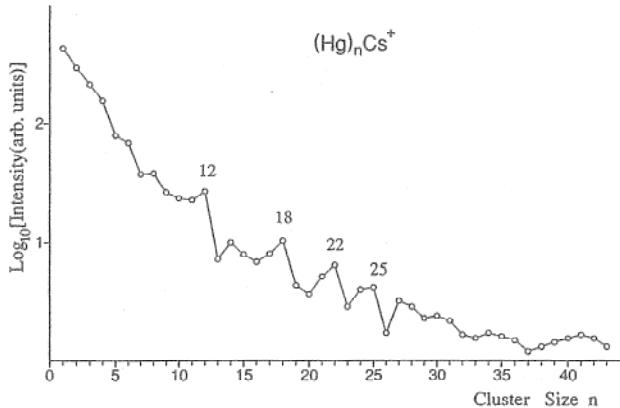


図3 水銀-セシウムクラスターのサイズの小さい領域の質量スペクトル。

いことが想像できる。我々が得た $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ クラスターのサイズの小さい領域のスペクトルを図3に示す。図からマジック数を求めるとき、それは希ガスのマジック数とほとんどの場合等しい。これはCsイオンが核になって、その周りをHg原子が取り囲んでいるためらしい。希ガスクラスターでは中心にイオンのコアがあり、そのまわりにファンデルワールス力で正20面体構造になるように希ガス原子が結合している。例えば、13個の原子からなるクラスターでは中心に1個のイオンがありそのまわりを12個の原子が正20面体構造を取りるように取り囲んでいる。このマジック数以外にも比較的安定なクラスターサイズがある。この準マジック数は1部を共有している複数の正20面体(Double Ichosahedral Structure)²⁰⁾からできている。小さい水銀-セシウム複合クラスターはファンデルワールスクラスターである。水銀クラスター $(\text{Hg})_n$ のファンデルワールスクラスターから金属クラスターへの変化は光イオン化曲線からも示されている²¹⁾。

3-2 大きいクラスター

水銀-セシウム混合クラスターではサイズ30-40を境にして分布の様子が変わっている。大きいサイズ領域では連続的な変化をしていて、山と谷が交互に現れる。大きいサイズのスペクトルを図4に示す。今、谷の位置に注目すると、このサイズは理論的に予想される電子の殻のマジック数の半分になっている。このことからサイズが大きい領域では、クラスターは金属的で

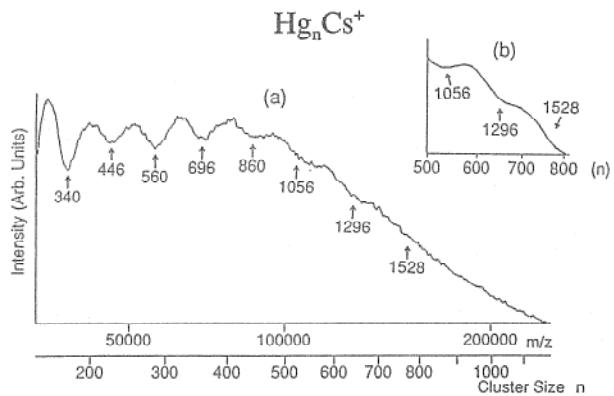


図4 水銀-セシウムクラスターのサイズの大きい領域の質量スペクトル。数字は閉殻クラスターのバランス電子数を示す。

電子の殻を持っていることが分かる。水銀は2価金属であるので、1つの水銀原子は2個の電子を出すとすれば、 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ は $2n$ 個のバランス電子を持っているので、自由電子数の半分とマジック数は一致する。マジッククラスターは安定であるので、イオン量は多いはずであるが谷の位置に相当している。これは次のように考える。観測しているクラスターは $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ であるが、イオン源では中性の $(\text{Hg})_n^0$ も大量に生成していると思われる。イオン源では $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ と $(\text{Hg})_n^0$ 生成の競合が起こっているであろう。この過程で、 $(\text{Hg})_n^0$ が安定であれば、 $(\text{Hg})_n^0$ が多く生成し合金クラスター $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ の生成量が減少すると考える。私たちは $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ のスペクトルを通じて、間接的に中性のクラスター $(\text{Hg})_n^0$ の安定性を見ているのである。

閉殻クラスターの大きさ n の3乗根とシェル番号の直線関係からのズレから閉殻クラスターのshellエネルギーのシェル番号に対する変化である1段上の殻効果、スーパーシェル²²⁻²⁵⁾が水銀クラスターでも存在する²⁶⁾ことが分かった。スペッター源で作ったクラスターサイズに対するイオン量の変化はサイズが大きくなるにしたがって単調に減少する。ところが、shellエネルギーはサイズ1000あたりで極小になるため、イオン源での $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ と $(\text{Hg})_n^0$ との生成時の競合の結果から、 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ のイオン強度はサイズ900あたりまで割合一定で、それより大きいサイズではイオン強度が急激に減少する。

4. 終わりに

クラスターの発生方法は断熱膨張法が主流になっているが、スパッター法も温度が高いクラスターを発生させることができ、又ほとんどの固体物質のクラスターを作ることができるので、独自の実験ができる捨てがたい方法である。クラスターの実験が本格的に始まったのは1981年頃からであり、1984年に金属クラスターの殻模型が発見され、それに続いてC₆₀関連の爆発的発展がある。C₆₀のアルカリ金属との結晶は超伝導を示すことも発見された。しかしながら合金クラスターや基板上にクラスターを付けて新しい機能を持った物質を作る実験はほとんどなされていない。今後、クラスターの基礎研究のみならず、応用面でも発展し、新素材や高効率の触媒などが開発されることが期待される。このような研究においては簡単にあらゆる物質のクラスターを作ることができるスパッターアイオン源は有用なもの一つであろう。

参考文献

- 1) 菅野 晓, 物理学最前線 25:マイクロクラスター, p69 共立出版 (1989)
- 2) W. D. Knight, K. Klemenger, W. A. deHeer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett., 52, 2141 (1984).
- 3) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 74, 33 (1986).
- 4) I. Katakuse, H. Ito, and T. Ichihara, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 97, 47 (1990).
- 5) C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, and M. deFrutos, Phys. Rev. Lett., 64, 2893 (1990).
- 6) W. A. Saunders, Phys. Rev. Lett., 64, 3046 (1990).
- 7) O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., 47, 1121 (1981).
- 8) I. A. Harris, R. S. Kidwell, and J. A. Northby, Phys. Rev. Lett., 53, 2390 (1984).
- 9) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 17, 976 (1962).
- 10) 上田良二, パリティ, 4月号, 24 (1987).
- 11) S. Ino, J. Phys. Soc. Jpn., 21, 346 (1966).
- 12) Y. Ishii, A. Sugano, ed. A. Sugano, Y. Nishina and Ohnishi, (Springer-Verlag) p17 (1987).
- 13) T. Kondow, ed. A. Sugano, Y. Nishina and Ohnishi, (Springer-Verlag) p167 (1987).
- 14) 飯田澄夫, 日本物理学会誌, 44, 240 (1989).
- 15) 高木俊宣, 日経エレクトロニクス, No.279, p188 (1981).
- 16) 交久瀬五雄, 市原敏雄, 仲伏広光, 松尾武清, 松田久, 質量分析, 31, 111 (1983).
- 17) I. Katakuse, T. Ichihara, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 91, 99 (1989).
- 18) I. Katakuse, H. Nakabushi, T. Ichihara, T. Sakurai, T. Matsuo and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 57, 239 (1984).
- 19) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Rapid Comm. in Mass Spectrom., 2, 191 (1988).
- 20) J. Farges, M. F. deFeraudy, B. Raoult and G. Torchet, Physics and Chemistry of small Clusters. NATO ASI Ser. B Physics Vol.158, 15 (1987).
- 21) C. Bréchignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J. P. Wolf and L. Wöste, Phys. Rev. Lett., 60, 275 (1991).
- 22) E. Balian and C. Bloch, Ann. Phys., 69, 76 (1971).
- 23) H. Nishioka, K. Hansen and B. R. Mottelson, Phys. Rev. B, 42, 9377 (1990).

- 24) J. Pedersen, S. Bjørnholm, J. Bøgreen, K. Hansen, T. P. Martin and H. D. Rasmussen, Nature, 353, 733 (1991).
- 25) T. P. Martin, S. Bjørnholm, J. Bøgreen, C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, K. Hansen and J. Pedersen, Chem. Phys. Lett., 186, 53 (1991).
- 26) H. Ito, T. Sakurai, T. Matsuo, T. Ichihara and I. Katakuse, Phys. Rev. B, 48, 4741 (1993).

