固体のクラスター化と分解

—イオンスパッター法の紹介とスパッタークラスターの性質—

交久瀬 五雄*

(受付1991年11月15日, 掲載決定1992年2月8日)

Generation of Cluster Ions by Sputtering Method

Itsuo KATAKUSE

(Department of Earth and Space Science, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka 560)

(Received November 15, 1991, Accepted February 8, 1992)

1. はじめに

物質を数 keV から数十 keV のイオンまたは中性の原子で衝撃すると, 中性の原子やクラスターの他に正又は負に帯電した原子イオンやクラスターイオンがスパッターされて飛び出してくる. このイオンを質量分析計で分析し, 固体の元素組成や同位体組成を求めることは, イオンマイクロアナライザー (IMA=Ion Micro Analyzer) や SIMS (=Secondary Ion Mass Spectrometry) として古くから利用されてきた. また, 最近では, 分析すべき有機物とグリセリン等の適当なマトリックスを混ぜ, 高速の原子で衝撃するか (Fast Atom Bombardment=FAB) イオンで衝撃すると (Wet SIMS), 有機物が壊れずにスパッターされて出てくるので, 分子量の大きい熱不安定な生体高分子の分析に利用されている.

スパッターイオン源では本来スパッターされてくるものは圧倒的に原子が多いので, サイズの大きいクラスターの発生には不向きとされてきたが, 強い一次イオンで衝撃し, 透過率の良い質量分析計を用いると, かなり大きなクラスターまで発生させることができる. スパッターイオン源で発生したクラスターは次のような特徴があり, このことを利用して他の方法で作ったクラスターでは出来ない研究が可能である.

A. クラスターの内部温度 (エネルギー) が大きい

ので分裂しやすく, 分裂過程の研究に適している.

B. 衝撃する一次イオンの種類によって基板と一次イオンとの複合クラスターが出来, 自然界では不可能な組み合わせのクラスターが出来る.

C. 多くの場合, 正・負両イオンの発生が可能であり正・負クラスターの安定性の比較等が可能である.

D. 絶縁物を含むほとんど全ての物質のクラスターを作る事が出来る.

以下に私たちの研究室での結果を主に, スパッターイオン源を用いたクラスターの研究結果について紹介する.

2. イオン源

図1(a)に私たちが用いているスパッターイオン源の一次ガンを, 図1(b)にスパッターイオン源の模式図¹⁾を示す. 直径15 mm ではガンが熱くなりすぎて寿命が短いので, 現在は直径20 mm のものを使用している. 一次イオン源は放電式で, 中央に直径4 mm 径の穴のあった陽極があり, 左右に陰極が対称的に付いている. 何らかの原因で放電領域に出来た電子は陽極を中心に左右に振動し, 次々と気体をイオン化し放電が持続する. イオンは左右の陰極の方に加速していく. 陰極の一方に穴を開けておくとイオンはそこから飛び出していく. 私たちは陽極電圧を10 kV にし, ガス圧を調節することによって放電電流をコントロールしている. 放電電流を500 μ A 程度に設定すると取り出せるイオン電流は10 μ A 程度で, イオンの広がり方は陰極から5 mm 離れて直径0.5

* 大阪大学理学部宇宙・地球科学科 (豊中市待兼山町1-1)

図 1 (a) 放電型一次イオン源。何らかの原因で出来た電子は陽極を中心に左右に振動し、ガスを次々にイオン化していき、放電は持続する。イオンは1.6 mmの陰極の穴から出ていく。(文献1より)

図 1 (b) スパッターイオン源、一次ガンとその電源は二次イオンの加速電圧に乗っている。一次ガンとサンプルチップとの距離は 5 mm で、サンプルのところのイオンの広がり直径 0.5 mm ~ 1 mm である。スパッターされた二次イオンはレンズ系によって収束され質量分析計に導かれる。(文献 1 より)

mm 程度である。イオンのエネルギー分布は陽極電圧まで分布し、陽極電圧の70%程度に電流の最大値がある。一次イオンの質量が大きいほどスパッター効率が良いので、私たちは放電ガスにキセノン (Xe) ガスを用いている。一次イオンには2価イオンや3価イオンが含まれているようである。このガンの特徴は小さい事と安価である事である。電源を別にすれば、絶縁体にボロナイトライト (BN) またはマッコールを使用しているので施盤で加工でき、一個10000円位である。また、ガンが小さいのでサンプルのすぐそば (5~7 mm) に置くことが出来、イオンが広がる前にサンプルを衝撃出来るので、全ての一次イオンが有効に利用できる。図1(b)に示されているように一次ガンとその電源は二次イオンの加速電圧に乗っている。従って、一次イオンはエネルギーを失うことなくサンプルを衝撃出来るし、引き出し二次イオンの極性を変えたときでもイオン源の状態はあまり変わらない。サンプルから飛び出した二次イオンはレンズ系によって収束され質量分析計に導かれる。このイオン源では CsI クラスタでは $m/e=100,000^{2,3)}$ 、銀クラスタでは $26,000^{4)}$ 、水銀クラスタでは $50,000^{5)}$ 程度の大きさのクラスタまで発生する事が出来る。

3. 貴金属のクラスター

金属クラスターの安定性がクラスター内の自由 (価) 電子の殻模型で説明できる事は Knight⁶⁾達によって1984年に初めて Na クラスターによって示された. 彼らの実験によると, 2, 8, 2, 40...クラスターサイズでイオン強度が急激に変化している. これはクラスターが作る平均場である井戸型ポテンシャル中を, Na 原子の価電子が

自由に動き回っている、殻構造を取るためである。同様な事が1価金属である貴金属 Au, Ag, Cu でも成り立っている事がスパッターされたクラスターのスペクトルのサイズ分布から分かった^{7,8)}。図2に銀クラスターの正・負両イオンのスペクトルを示す⁸⁾。Xe イオンの衝撃で作られたクラスターイオンは磁場によって偏向され、質量分離される。スパッターイオン源で作られたクラスターは、一般にサイズが大きくなるとイオン強度が減少する。貴金属クラスターのスペクトルの特徴はこの傾向の上に、あるサイズの所で急激にイオン強度が減っている事と、イオン強度に振動が見られる事である。今、正のクラスターについてみると、イオン強度が3, 9, 21, 35, 41...で急激に減少している。これは1原子あたり1個の自由電子を持っているとすると、自由電子数はnのサイズのクラスターについては(n-1)であり、自由電子数でみる限り Na クラスターの実験結果と一致する。Na クラスターの場合は中性クラスターのサイズ分布を観測していたのに対し、スパッターイオン源で作られたクラスターではイオンのサイズ分布を反映している為である。飛行時間型(TOF)質量分析計で測定してもスパッターイオン源で作られた貴金属クラスターは同じ様なスペクトルを示す。5章で述べるようにTOF質量分析計では質量分析計中でのクラスターの分裂には関

図2 銀の正・負のクラスターのサイズ分布. クラスタ内自由電子は同じサイズの時, 負イオンの方が2個多い. マジック数を比較し易いように, $(Ag)_n^-$ のスペクトルは右に2だけずらしてある. (文献8より)

係なく, クラスタはフル加速された時のサイズ分布を反映する. この事からクラスターはイオンとしてスパッターされているが, スパッター後ごく短時間に安定なクラスターに分裂すると思われる. 負イオンクラスターでは, n のサイズのクラスターの価電子数は $(n+1)$ であるから, 正イオンクラスタースペクトルに対してサイズ2だけずらせるとよく似たスペクトルが得られる. 比較し易いように, 図2では負イオンスペクトルは正イオンスペクトルに対して2だけ右にずらしてある. 銅, 金クラスターのスペクトルもほとんど同じスペクトルが得られた. 表1に貴金属クラスターのマジック数を示す. ○印ははっきりとマジック数と認められるもの, △印はおぼろげに認められるもの, ×印は認められなかったものである.

マジック数の所でのイオン強度の変化はサイズが大きくなるとなだらかになってくる. これはクラスターの内部エネルギー (温度) がクラスターのエネルギーギャップと同程度になってくるためである. 内部エネルギーが大きいと, マジック数以下のサイズのクラスターでも励起状態では閉殻構造をとることもできるし, マジック数のサイズのクラスターでも励起状態では不安定になるためである. 同様な事が奇数・偶数サイズのイオン強度の振動についてもいえる. 振動は自由電子のペアリングエネルギーの為に現れる. 自由電子数が偶数のクラスター (サイズは奇数) では, 電子は全てペアになる事が出来

表1 貴金属クラスターのマジック数; ○印: ははっきりと認められたもの, △印: おぼろげながら認められたもの, ×印: 認められなかったもの, ? : スペクトルにノイズが多くあるかないかわからなかった. 銅, 金は $n=198$ までスペクトルが得られてないので空白にしてある. n_s : 井戸型ポテンシャルから予想されるマジック数. レベル: 閉殻をとる時のレベル名 (文献8より)

n_s	レベル	銅 (Cu) $_n^+$	(Cu) $_n^-$	銀 (Ag) $_n^+$	(Ag) $_n^-$	金 (Au) $_n^+$	(Ag) $_n^-$
2	1s	○	?	○	○	○	×
8	1p	○	○	○	○	○	○
18	1d	△	△	△	△	△	○
20	2s	○	○	○	○	○	×
34	1f	○	○	○	○	○	○
40	2p	○	○	○	○	×	×
58	1g	○	○	○	○	○	○
92	2d, 1h, 3s	○	○	○	○	○	○
138	2f, 1i, 3p	○	△	○	○	○	△
198	2g, 1j, 3d, 4s			○	△		

て, 全結合エネルギーが大きくなる. これに対して奇数電子のクラスターではペアになれない電子があり, 不安定である. クラスタの内部エネルギーが奇数電子のクラスターの結合エネルギー (E_{odd}) と偶数電子の結合エネルギー (E_{even}) との差 $\Delta E (=E_{\text{even}} - E_{\text{odd}})$ と同程度になると, 自由電子は上の順位に上がる事ができ奇数・偶数の振動が分からなくなる.

2価金属, Zn, Cd でも殻模型で説明されるようなスペクトルが得られている^{9,10}. サイズ n の2価金属クラスターでは, 価電子は正イオンでは $(2n-1)$, 負イオンでは $(2n+1)$ でサイズ1だけずらすと同じ様なスペクトルが得られる. この場合, 価電子数は常に奇数で井戸型ポテンシャルのマジック数と一致する事はないがマジック数の前後でイオン強度の異常がみられた. 表2にZn, Cd クラスタースペクトルから推定されたマジック数とその時の自由電子数を示す. 3価金属であるAlでも閉殻効果がみられる.

4. クラスタの分裂

スパッターイオンで作られたクラスターイオンは内部エネルギーが大きいため質量分析計中を飛んでいるあいだに自発的に分裂するものがある. 今, 次の様な分裂が起こったとしよう.

ここで $n = n_1 + n_2$

表2 質量スペクトルから得られた2価金属Zn, Cd クラスターのマジック数; n_p =正イオンクラスターのマジック数, n_n =負イオンクラスターのマジック数, $2n_p-1$ =正イオンクラスター内の自由電子数, n_t =井戸型ポテンシャルから予想される閉殻構造をとるときの自由電子数.

n_p	n_n	$2n_p-1$	n_t	$n_t-(2n_p-1)$
10		19	20	1
18		35	34	-1
20		39	40	1
28	27	55		
30	29	59	58	-1
32	31	63		
			68	
35	34	69	70	1
40	39	79		
41	40	81		
46	45(46)	91	92	1
54	53(54)	107	106	-1
57	56	113	112	-1
60	60	119		
69	68	137	138	-1

簡単のためにサイズ n の1価のクラスターを n^+ , 中性のクラスターを n^0 とする. 加速電圧が V_0 の時クラスターが電場を通れるように電場電圧を設定しておく. 普通, スペクトルは磁場をスキャンして得られる(ノーマルスキャン). このクラスターが電場, 磁場からなる2重収束質量分析計の主スリットと電場入り口までの間で分裂したとする. n_1^+ の運動エネルギーは

$$(n_1/n)eV_0$$

となり電場を通る事が出来ない. ところが, あらかじめ加速電圧を $(n/n_1)V_0$ にしておくと, 分裂しないクラスターは電場を通る事が出来ないが, n^+ の親イオンから分裂した n_1^+ の娘イオンは電場を通る事が出来る. n_1^+ イオンがコレクタスリットを通るように磁場の強さを設定しておけば, n_1^+ のイオンが検出される. 磁場の強さを一定にして, 加速電圧を V_0 から上げて行けば(加速電圧スキャン) 次々に電場を通る n_1^+ の娘イオンの親イオンの質量が変わる. この様にしてサイズの違う親クラスターイオンから n_1^+ の娘イオンへの崩壊スペクトルが得られる¹¹⁾. 磁場の強さを違う娘イオンが通れるように設定すると, 全ての娘イオンの崩壊スペクトルが得られる. このスペクトルをアレンジしなおすと, あるサイズの親イオンからの崩壊確率が得られる. 銀クラスターの 10^+ と 11^+ からの崩壊確率を図3に示す¹²⁾. この方法では, 中性のクラスター n_2^0 は直接観測されない. そのた

図3 銀クラスター $(Ag)_{10}^+$ と $(Ag)_{11}^+$ からの分裂確率. 縦軸は対数表示である事に注意. 娘クラスターの安定性を反映して, 奇数・偶数の振動がみられる. (文献12より)

めに崩壊が一過程で起こったのか, 多段過程で起こったの区別はできない. 偶数サイズのクラスターイオンより奇数サイズのクラスターイオンの方が安定なため奇数・偶数の振動がここでもみられる. また, マジック数の 3^+ と 9^+ のクラスターへの崩壊の確率が大きい.

次に2価クラスターイオンの分裂を考えよう. 2価イオンが主スリットと電場入り口の自由空間で次のような分裂が起こったとしよう.

$$\text{ここで } n = n_1 + n_2$$

これは電荷による分裂であるので, 原子核の核分裂に相当する分裂過程であるといえる. 一般にスパッターイオン源では2価に帯電したクラスターは出来ないと考えられていたが, 少量ではあるが2価クラスターイオンも存在する. 1価クラスターと同様に磁場をあるクラスターが通れるように設定して, 加速電圧をスキャンすると分裂スペクトルが得られる. 加速電圧 V_0 の時, 2価クラスターの運動エネルギーは $2eV_0$ となり, n_1 の娘クラスターの運動エネルギーは $(n_1/n)2eV_0$ となる. このクラスターが電場を通るためには, あらかじめ加速電圧を

図4 2価に帯電したクラスターの分裂スペクトルの模式図。加速電圧5 kVの時にクラスターは $m/e=5$ 量体である。5 kV以下の加速電圧では2価クラスターからの娘イオンのみが観測される。(文献13より)

$(n/2n_1)/V_0$ にしておけば良い。今、 $n_1 > n/2$ であったとすると、加速電圧は V_0 より小さくてよい。1価クラスターから崩壊したイオンは必ず加速電圧が V_0 より大きい所で観測されるので、 V_0 より小さい加速電圧では圧倒的に強い1価から崩壊したイオンに邪魔されずに、2価クラスターから分裂したクラスターが観測される。図4に $V_0=5\text{ kV}$ の時の銀クラスターの分裂スペクトルの模式図を示す。磁場の強さは 5^+ と 10^{++} が検出されるように設定した場合である。加速電圧5 kV以下では2価クラスターからの娘イオンだけが観測される事がお分かりいただけるであろう。実際のフラグメントスペクトルを図5¹³⁾に示す。各ピークの数字は親イオンのサイズであり、観測されているクラスターは $(\text{Ag})_{13}^{2+}$ である。加速電圧5 kVでは1価のクラスターが観測され、イオン強度が急激に大きくなっている。この分裂スペクトルでは、 $16^{++} \rightarrow 13^+ + 3^+$ の分裂確率が大きい。これは原子核の α 崩壊に相当するといえるであろう。違うサイズの娘クラスターについて同様なスペクトルをとり、親クラスターについてまとめると図6のような分裂パターンを得る¹³⁾。2つの分裂パターンに共通している点は、マジック数の娘イオンに分裂する確率が大きいことであ

図5 2価の銀クラスターの分裂スペクトル。観測しているクラスターサイズは13、加速電圧5 kVの時に1価クラスターが観測される。各ピークの数字は親クラスターのサイズである。16量体からの分裂が異常に大きい。(文献13より)

図6 銀の2価クラスター $(\text{Ag})_{15}^{2+}$ と $(\text{Ag})_{16}^{2+}$ からの分裂パターン。奇数・偶数の振動が $(\text{Ag})_{16}^{2+}$ の分裂パターンにみられる。(文献12, 13より)

る。異なる点は 15^{++} からの分裂には奇数・偶数の振動がないのに対して、 16^{++} からの分裂パターンには振動がみられる事である。これは奇数サイズクラスターに対

しては (奇数) $^{++} \rightarrow$ (偶数) $^{++} \rightarrow$ (奇数) $^{+}$ の分裂だけしかないのに対して, 偶数サイズ間で (偶数) $^{++} \rightarrow$ (偶数) $^{+}$ と (偶数) $^{++} \rightarrow$ (奇数) $^{++} \rightarrow$ (奇数) $^{+}$ の2つの分裂様式があり, 2つの奇数サイズのクラスターに分裂する方がエネルギー的に安定であるためである. 銀の2価クラスターの分裂の理論的考察は中村¹⁴⁾によってなされている. 内部エネルギーが高いので, 分裂途中のエネルギーレベルに関係なく, 親クラスターのエネルギーと2つの娘クラスターのエネルギーの和との差が大きいほど分裂確率が大きくなっている. これは断熱膨張で作ったクラスター¹⁵⁾やハイドロダイナミックイオン源で作ったクラスター¹⁶⁾の分裂と違う点である.

5. 岩塩型構造のクラスター

クラスターはほとんど表面だけで出来ている系と考えられているので, 表面エネルギーを最小にするような形になり易い. このため bulk の構造と異なった構造をとる事が多い. しかしこれから述べるアルカリハライドはクラスターの時から bulk の構造と同じ構造をしているかよく似た構造をしている. アルカリハライドの中でいちばんよく研究されているのは CsI クラスターである. CsI を Xe イオンで衝撃すると, $(\text{CsI})_n\text{Cs}^{+}$ の形のクラスターが観測される¹⁷⁾. スペクトルから $n=13, 22, 37, 62 \dots$ のサイズのクラスターのイオン強度が大きい. $n=13$ について言えば, 全原子数は $2 \times 13 + 1 = 27$ となる. これは $3 \times 3 \times 3$ の立方体をしていると解釈すると都

合がよい. そうすると $n=22, 35, 62$ は $3 \times 3 \times 5, 3 \times 5 \times 5, 5 \times 5 \times 5$ の直方体 (立方体) をしているためであると考えられる. クラスターの全原子数はいつも奇数であるから $i \times j \times k$ の i, j, k は全部奇数でなければならない. $1 \times 5 \times 5$ の様な薄い直方体や $1 \times 1 \times 5$ の様な細長いサイズのところではイオン強度は大きくないので, i, j, k の大きさは同程度のものが安定らしい. 詳しくスペクトルをみると直方体の他に図7に示すような椅子型も安定である事が分かる. NaCl や NaF も同様なスペクトルが得られる. 実は KI や NaI は岩塩型構造をしているが, CsI は岩塩型構造をしていない. しかし, 少しのエネルギーで岩塩型構造にトランジションする. クラスターの場合, CsI 本来の構造では表面エネルギーが大きいため, bulk の構造と違っていても全エネルギーが最小になる岩塩型構造をとる.

これらの直方体の安定な形のクラスターはスパッターされた瞬間に既に多く存在しているのではなく, 質量分析計中を飛行している間に不安定なものは分裂するため結果として安定なクラスターが多く見える事が分かった¹⁸⁾. 図8に磁場偏向型質量分析計と TOF 質量分析計で得られたスペクトルを示す. TOF 質量分析計で得られたスペクトルにはイオン強度の凹凸がない. この実験

図7 アルカリハライドクラスターの椅子型模型. 全原子数は $i \times (j \times k - a)$ である.

図8 磁場偏向型質量分析計と TOF 質量分析計で得られた CsI クラスターのサイズ分布. TOF 質量分析計ではフル加速になったときのサイズ分布が“凍結”される. (文献18より)

図9 CsI クラスターのサイズの大きい領域の質量スペクトル。偶数個の原子からなる直方体クラスターは安定であるので、クラスターイオンは直方体に壊れるためそのところでイオン強度が減っている。(文献19より)

では、TOF 質量分析計でフル加速になるまでの時間は約0.17 μsec である。TOF 質量分析計中をクラスターが飛行中に分裂しても分裂生成物の速さはほとんど変わらず、飛行時間は親イオンの飛行時間と同じである。即ちクラスターの分裂にも関わらず、スペクトルはクラスターがフル加速を受けた瞬間のサイズ分布に“凍結”される。これに反して、磁場偏向型質量分析計では飛行時間は数十 μsec から数百 μsec であり、飛行中にクラスターが分裂すると軌道は親イオンと異なる。一般に分裂は軌道上の全てのところで起こるため、磁場偏向型質量分析計では娘イオンはシャープなピークを与えず、幅の広いピークもしくはスペクトル全体にノイズとして観測される。偏向型質量分析計とTOF 質量分析計によって得られたスペクトルの比較から、スパッターされた瞬間にはクラスター分布に構造がなく、その後の数十 μsec の間に安定なクラスターは生き残り不安定なクラスターは分裂してしまう事が分かった。

電荷を持った直方体（立方体）クラスターが安定である事から、当然中性の直方体クラスターも安定である事が類推される。ところが、質量分析計では電荷を持ったクラスターのみが分析されるため、中性のクラスターのサイズ分布は直接は分からない。中性の直方体クラスターが安定であることは $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ のスペクトルからある程度推測される。図9は磁場偏向型質量分析計で得た大きいサイズの $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ のスペクトルである¹⁹⁾。このスペクトルのイオン強度の小さいところは必ず偶数個の原子からなる直方体に相当するクラスター（例えば $5 \times 6 \times 7$, $6 \times 6 \times 6$ ）が対応している。スパッターイオン源特有のスパッターされた瞬間には、サイズが大きくな

るにしたがって単調に減少する分布をしているが、質量分析中を飛行中に不安定なクラスターは壊れて検出器まで到達しないためである。偶数個の原子からなる安定な中性のクラスターのサイズの近くでは、クラスターイオンは安定な中性のクラスターに崩壊し、結果的にクラスターイオンが検出されない。崩壊の確率を仮定すると単調減少するクラスターイオン分布から実際のスペクトルがうまく再現出来る。

6. 基板と一次イオンの反応

一次イオンの種類を選ぶと、基板と一次イオンの混合クラスターを作る事が出来る。例えば、基板をMg金属にしXeの一次イオンに5%程度の O_2 を混入すると、 $(\text{MgO})_n^+$ と $(\text{MgO})_n\text{Mg}^+$ の2種類の酸化物クラスターが観測される。bulkの酸化マグネシウムは岩塩型構造をしているので、クラスターでも直方体または椅子型構造が安定である。図10に酸化マグネシウムクラスターのサイズ分布を示す²⁰⁾。2種類のクラスターのイオン強度には相関がある事が分かる。一方のクラスター強度が大きい（即ち安定である）と、他方のイオン強度は小さい。これはクラスターが質量分析計中を飛行中に分裂するためである。主な分裂反応は

である。 $(\text{MgO})_n^+$ が安定であるとする1の分裂が多く起こり $(\text{MgO})_n\text{Mg}^+$ のイオン強度が減り、 $(\text{MgO})_n^+$ のイオン強度が大きくなる（同じクラスターサイズnについて相関がある）。 $(\text{MgO})_n\text{Mg}^+$ が安定である場合は $(\text{MgO})_{(n+1)}^+$ のイオン強度が減り $(\text{MgO})_n\text{Mg}^+$ が大

図10 酸化マグネシウムクラスターのサイズ分布。クラスターは質量分析計中を飛行している間に安定なクラスターに壊れるので、2種のクラスターのイオン強度に相関がある。(文献20より)

きくなる ($n+1$ と n とが相関する)。同様な事がCa 酸化物クラスターについても観測されている。

基板と一次イオンとの反応では、一次イオンに水素を混合し、炭素基板を衝撃すると炭化水素が観測される。炭化水素の形は質量数だけでは決定できないが、 $m/e=1000$ 程度の質量まで観測される。

7. ファンデルワールスクラスター

スパッターイオン源は基板のクラスターが発生するのが大部分であるが、特別な場合には一次イオンの希ガスのクラスターが発生する場合がある。アルミニウムをXe, Ar等の希ガスイオンで衝撃すると、はじめ表面を覆っているアルミニウム酸化物のクラスターが発生する。ついでアルミニウム金属のクラスターの割合が多くなり、ついで酸化アルミニウムクラスターは観測されなくなる。酸化アルミニウムと金属アルミニウムクラスタ

ーの割合が等しくなったところから、希ガスクラスタが観測されるようになる。これは次のように考えられる。アルミニウム金属が希ガス原子を打ち込むと、希ガス原子は金属中に埋め込まれる。続けてガスを打ち込むと、ガス分子は金属中のある点に集まって泡 (bubble) が出来る²¹⁾。この bubble は周りのアルミニウム原子におされて圧力が高くなる。Xe の bubble では室温で固体になっているほどである。この bubble がイオン衝撃によってはじけると、基板から基板クラスターが発生すると同様に、希ガスクラスタが発生する。図11はアルミニウムをXeで衝撃した時のスペクトルを示す²²⁾。鋭いピークがアルミニウムのクラスターで斜線を引いた幅の広いピークが (Xe)_nAl⁺ クラスタのピークである。Xeには多くの同位体があるために幅が広がっている。

Ar 照射では (Ar)_n⁺ と (Ar)_nAl⁺ の2種類のクラスターが観測された²³⁾。図12にAr クラスタのサイズ分布を示す。黒丸が断熱膨張法で作ったクラスターで白丸がスパッター法で作ったクラスターのサイズ分布である。(Ar)_n⁺のサイズ分布は断熱膨張法で作ったアルゴンクラスター²⁴⁾のサイズ分布とほとんど同じであるが、スパッター法で作ったクラスターは内部温度は高いのでイオン強度の変化が顕著に現れない。図13に (Ar)_nAl⁺のサイズ分布を示す。イオン強度は $n=12, 18$ で大きい。全原子数では13, 19である。 $n=13, 19$ は (Ar)_n⁺でもイオン強度は大きい。 $n=13$ は中心にArまたはAlイオンがあり、その周りに12個の原子が取り囲んだ正20面体構造をしていると思われる。 $n=19$ はこの正20面体に6個原子がついて一部を共有した2つの正20面体構造 (Double Icosahedral Structure=DIC) をしている形であるとされている²⁵⁾。同じ希ガス照射でも (Ar)_n⁺が観測されて (Xe)_n⁺ クラスタが観測されない理由は今のところよく分からない。アルミニウム金属中にNe, KrのBubbleが出来る事は確認されているので、照射イオンをNe, Krにするとこれらのクラスターが観測される

図11 アルミニウムクラスター Al_n^+ ($n=15-90$) とアルミニウム キセノン複合クラスター $(Xe)_nAl^+$ ($n=3-23$) の二次イオン質量スペクトル。複合クラスターは斜線が引いてある。(文献22より)

図12 断熱膨張法で作った Al_n^+ とスパッター法で作った $(\text{Ar})_n^+$ のスペクトルの比較. 断熱膨張法で作ったクラスターの内部温度は低いので, 幾何学的構造による安定性が顕著に現れる. (文献23より)

図13 $(\text{Ar})_n\text{Al}^+$ クラスターのサイズ分布. $n=12, 18$ のイオン強度が大きい. これはクラスターの正20面体構造に関係があると推定される. (文献23より)

だろう.

8. ファンデルワールスクラスターから金属クラスターへ

多くの金属は電子の殻模型で安定性が説明できるが, クラスターのサイズ分布からサイズが小さいときにファンデルワールス的結合をしていると思われる金属がある. 光イオン化曲線から水銀クラスターはサイズが小さいときにはファンデルワールス的結合をし, サイズがある程度大きくなると金属結合で結ばれている事がクラスターの光イオン化曲線から示された²⁶⁾. これは水銀原子の結合エネルギーからある程度予想がつく. 水銀の2量体の結合エネルギーは0.07 eV で原子間距離も水銀 bulk より大きく, ファンデルワールス結合に近い. ところが

図14 Mn クラスターのスパッターマスマスペクトル. 数字はマジック数を示す. (文献27より)

Hg_2^+ イオンでは結合エネルギー1.4 eV で桁はずれに大きい. 希ガスでも中性の2量体では結合エネルギーは小さいが, イオンでは大きい. そのためにクラスター内で2量体や3量体を形成している場合があるので, 希ガスクラスターのマジック数では正20面体を形成したとき理論的に必要な原子数より1ないし2大きい場合がある.

Mn クラスターでもサイズが小さい時にはファンデルワールス的である事が私たちの実験で分かった²⁷⁾. Mn2 量体も結合エネルギーは金属の結合エネルギーに比べて小さく, イオンでは非常に大きい事からある程度推測がつく. 図14に Mn クラスターのスペクトルを示す. グラフの数字はマジック数で, 次のサイズのクラスターのイオン強度は急に小さくなっている. Mn と希ガスのマジック数を比較したのが表3である. それぞれのマジック数は一致している場合もあるが, 1, 2 違う場合もある. これは, 希ガスの種類やクラスターの作り方によって2量体や3量体イオンがクラスター内に出来る為である. Mn は Bulk ではまぎれもなく金属であるのでサイズが大きくなれば金属クラスターになるであろう.

水銀クラスターについて少しふれたが, 私たちの実験結果でもサイズが小さいところではファンデルワールス的である事がわかった⁵⁾. 水銀を Cs^+ イオンで衝撃すると $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ の形のイオンが観測される. このクラスターのサイズ分布は, サイズが小さいところでは Ar クラスターの分布とほとんど同じである. これは中心に Cs イオンがありその周りを水銀原子がファンデルワールス的結合で囲んでいるためらしい. サイズが大きくなるとマジック数は金属クラスターのマジック数になる. その境目は $n=30$ くらいのところである. 現在のところ水銀セシウム混合クラスターでは自由電子数が約1000までのクラスターが観測されているが, 電子数が2500まで

表3 Mn クラスタと希ガスクラスタのマジック数の比較

種類	マジック数						文献
(Mn) _n ⁺	5, 14, 16,	29,	34,	45,	54		27より
(Ar) _n ⁺	13, 19,	23, 29,	32, 34,	43,	46, 49,	55, 61,	24より
(An) _n ⁺	14, 16, 19, 21	23, 27,	30, 33,	36, 39,	44,	49, 54,	61, 28, 29より
(Xe) _n ⁺	13, 16, 19,	23, 25,	29,			55,	30より
(Kr) _n ⁺	14, 16, 19,	22,	25, 27, 29,	39,			28より

のクラスタが観測されるとスーパーシェル³¹⁾の検証になると期待している。

9. おわりに

クラスタの発生方法は超音速ジェット法が主流になっているが、スパッター法でもサイズの大きいところは出にくい、少し工夫をすれば絶縁物を含むほとんど全ての物質のクラスタを発生する事が出来る。また、衝撃イオンを適当に選べば自然界にない組成のクラスタを発生する事もできるので、スパッターイオン源法独特の実験が可能である。

基板からイオン衝撃によって原子、または原子のイオンが飛び出してくるメカニズムはIMAやSIMSの利用とあいまってよく研究されているが、クラスタが飛び出してくるメカニズムはよく分かっていない。ましてクラスタ衝撃によるクラスタの発生については、実験もあまりない。クラスタ衝撃による基板のスパッター効率、クラスタ衝撃によるマイクロクレター発生の実験³²⁾から、原子衝撃によるスパッター効率より相当よさそうである。D₂O クラスタ衝撃による核融合³³⁾の確率から、理論で考えられるより異常に1つの原子にエネルギーが集中しているらしい。原子やクラスタ衝撃によるクラスタ発生メカニズムの理論的考察と実験が必要である。

〔文 献〕

- 1) 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).
- 2) I. Katakuse, H. Nakabushi, T. Ichihara, T. Sakurai, T. Matsuo and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 57, 239 (1984).
- 3) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Rapid Comm. in Mass Spectrom., 2, 191 (1988).
- 4) I. Katakuse, T. Ichihara, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 91, 99 (1989).
- 5) T. Sakurai, H. Ito, T. Matsuo and I. Katakuse, Rapid Comm. in Mass Spectrom. 5, 437 (1991).
- 6) W. D. Knight, K. Klemenger, W. A. deHeer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett., 52, 2141 (1984).
- 7) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 67, 229 (1985).
- 8) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 74, 33 (1986).
- 9) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 69, 109 (1986).
- 10) I. Katakuse, T. Ichihara, M. Morris, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 91, 84 (1989).
- 11) I. Katakuse, H. Nakabushi, T. Ichihara, T. Sakurai, T. Matsuo and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 62, 17 (1984).
- 12) I. Katakuse, Z. Phys. D, 20, 101 (1991).
- 13) I. Katakuse, H. Ito and T. Ichihara, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 97, 47 (1990).
- 14) M. Nakamura, 5th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters, Konstanz (1990) M100.
- 15) C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and M. deFrutos, Phys. Rev. Lett., 64, 2893 (1990).
- 16) W. A. Saunders, Phys. Rev. Lett., 64, 3046 (1990).
- 17) J. E. Campana, T. M. Barlak, R. J. Colton, J. J. Wyatt and B. I. Dunlap, Phys. Rev. Lett., 47, 1046 (1981).
- 18) W. Ens, R. Beavis and K. G. Standing, Phys. Rev. Lett., 50, 27 (1983).
- 19) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, Rapid Comm. in Mass Spectrom., 2, 191 (1989).
- 20) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito and M. Hirai, Rapid Comm. in Mass Spectrom., 4, 17 (1990).
- 21) A. vom Felde, J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, G. Linker and D. Kaletta, Phys. Rev. Lett., 53, 922 (1984).
- 22) Y. Saito, I. Katakuse, H. Ito, Chem. Phys. Lett., 161, 332 (1989).
- 23) I. Katakuse, H. Ito and T. Ichihara, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 99, (1990).
- 24) I. A. Harris, R. S. Kidwell and J. A. Northby, Phys.

- Rev. Lett., 53, 2390 (1984).
- 25) J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet, Physics and Chemistry of Small Clusters, NATO ASI Ser. B: Physics, Vol. 158, 15 (1987).
 - 26) C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J. P. Wölf and L. Wöste, Phys. Rev. Lett., 60, 275 (1988).
 - 27) Y. Saito, H. Ito and I. Katakuse, Z. Phys. D, 19, 189 (1991).
 - 28) A. Ding and J. Hesslich, J. Chem. Phys. Lett., 94, 64 (1983).
 - 29) T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 79, 1 (1987).
 - 30) O. Echt, K. Sattler and E. Rechnagel, Phys. Rev. Lett., 47, 1121 (1981).
 - 31) H. Nishioka, K. Hansen and B. R. Mottelson, Phys. Rev. B, 42, 9377 (1990).
 - 32) S. Baba, I. Katakuse and M. Ikeya, 固体物理, 26, 317 (1991).
 - 33) R. J. Beuhler, Y. Y. Chu, G. Friedlander, L. Friedman and W. Kunnmann, J. Phys. Chem., 94, 7665 (1990).