

## 4P042

### パルスマグネトロンスパッタリング法を用いた アルミニウム-ホウ素複合ナノクラスターの生成

(慶大理工<sup>1</sup>・JST-ERATO<sup>2</sup>) ○永瀬 友美<sup>1</sup>、菅彰 一郎<sup>1</sup>、赤塚 紘己<sup>1</sup>、張 初航<sup>1,2</sup>、  
角山 寛規<sup>1,2</sup>、中嶋 敦<sup>1,2</sup>

Generation of aluminum-boron binary nanoclusters based on high power impulse magnetron sputtering  
(Keio Univ.<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>) ○Tomomi Nagase<sup>1</sup>, Shoichiro Suga<sup>1</sup>, Hiroki Akatsuka<sup>1</sup>, Chuhang Zhang<sup>1,2</sup>,  
Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

【序】アルミニウムとホウ素からなる複合ナノクラスター ( $Al_nB_m$ )では、その負イオンにおいて、 $Al_{12}^-$  の正 20 面体ケージ内に B 原子が内包された 13 量体 ( $Al_{12}B^-$ ) や 23 量体といった幾何的、電子的に安定な魔法組成が知られている [1]。24 量体以上のサイズにおいても、純粋な Al ナノクラスター負イオンで見られる 35, 37 量体といった魔法数の存在が考えられるが、従来用いられてきたレーザー蒸発法では 30 量体以上のナノクラスターの生成が困難であるため、その領域での魔法組成は明らかにされていなかった。一方、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS 法) では、高質量ナノクラスターの生成が可能である。本研究では、HiPIMS 法を Al-B 複合系に適用し、広範囲のサイズ領域 (5~65 量体) においてナノクラスターの生成に成功した。さらに、酸素ガスとの反応性から  $Al_nB_m$  ナノクラスターの安定性を調べた。

【実験】MSP 源に Al と B を含む円形ターゲットを取り付け、ターゲット近傍から Ar ガス (100~300 sccm) を導入した。パルス放電によりターゲットをスパッタし、原子や原子イオンを生成した。成長セル内に液体窒素で冷却した He ガス (40~400 sccm) を導入し、生成した原子を He 雰囲気下で凝集させナノクラスターを生成した。成長セル内の圧力は Ar ガス・He ガス流量に応じて 10~40 Pa まで変化する。生成したナノクラスターを差動排気された真空槽へ導き、質量分析計でサイズ分布を測定した。DC-MSP 法には、アーク制御された電源を用い、定電力モードで制御した。HiPIMS 法にはアーク制御された変調パルス電源を用い、パルス長 (~1 ms) やピーク出力 (~4 kW)、繰り返し周波数 (~100 Hz) を調節することで生成条件の調整を行った。酸素ガスとの反応は、成長セル直後でクラスタービームに対して直交方向から酸素ガスを導入 (2~200 sccm) することで行った。反応性は酸素ガス導入前後の強度比から見積もった。

【HiPIMS 法によるナノクラスター生成】HiPIMS 法により生成したナノクラスターの負イオン質量スペクトルを図 1 に示す。全てにおいてアルミニウムナノクラスター  $Al_n^-$  および B を 1 つ含む Al-B 複合ナノクラスター  $Al_nB^-$  の系列が主に観測された。また、B を 2 つ含む  $Al_nB_2^-$  系列もわずかであるが観測された。DC-MSP 法の場合には、どのような Ar 流量や電力の条件においても質量数 500~1200 のナノクラスターが主に生成するのに対して、HiPIMS 法では、繰り返し周波数を変化させることで、サイズを制御することができた。30 Hz では主に質量数 500 以下のナノクラスターが生成し (図 1(a))、繰り返し周波数を上げていくと徐々にクラスターサイズが高質量側へ移り、繰り返し周波数 100 Hz では質量数 1000 付近のナノクラスター主に生成した

(図 1(b), (c))。このように HiPIMS 法では、繰り返し周期などの制御因子を変化させることで、数量体から 60 量体程度まで連続的にサイズを制御することができる。一方、レーザー蒸発法で観測されている  $\text{Al}_{13}$ 、 $\text{Al}_{23}$  といった魔法数ナノクラスターの強度は特に強く観測されていない。これは、生成したナノクラスターが原子の蒸発などによって解離することが抑えられているためであり、ナノクラスターの内部温度が十分に冷却されていることを示している。

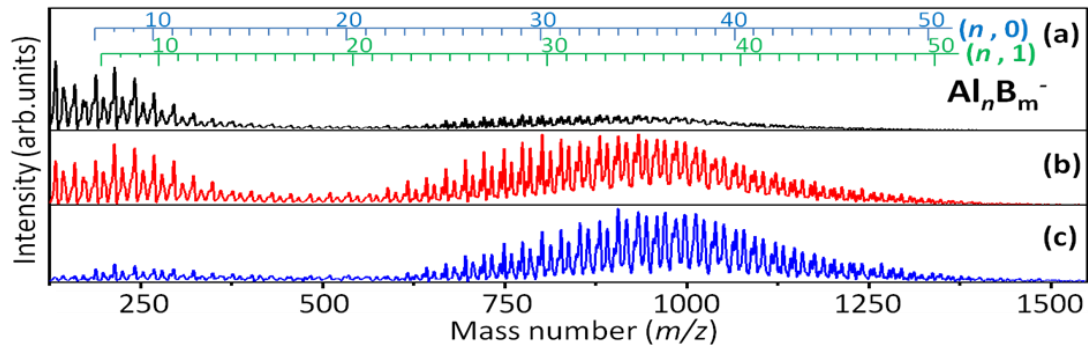


図 1. HiPIMS 法により生成した  $\text{Al}_n\text{B}_m^-$  ( $m = 0, 1$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトル。生成条件は、Ar 流量: 130 sccm, He 流量: 60 sccm, ピーク出力 1.0 kW, 繰り返し周波数 (a) 30 Hz, (b) 50 Hz, (c) 100 Hz

【酸素との反応における安定性】酸素ガスとの反応性からサイズ・組成ごとの安定性を調べた。図 2a に酸素ガス導入前後における  $\text{Al}_n\text{B}_m^- = (n, m)$  ( $n \leq 25$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。この質量範囲では、酸素導入後に酸素原子が付加したイオンの系列は確認されず、全体のイオン強度が減少する中で、全原子数 ( $n+m$ ) が 13, 23 の強度は強く観測された。図 2b に、酸素ガス導入前後における各ナノクラスターイオンの強度比のサイズ変化を示す。純粋な Al ナノクラスター負イオンについては、13 および 23 量体の反応性が低く、先行研究の結果[2] と対応している。B 原子を含む 13 量体では、B 原子を 1 個含む(12,1) ナノクラスターの反応性が低い一方で、B 原子を 2 個含む(11,2)では反応性が高い。これは (12,1) では B 原子が中心に位置し不活性であるのに対して、(11,2) では 2 つ目の B 原子が表面に位置するために活性となるためと考えられる。B 原子を含む 23 量体では、(22,1), (21,2) ともに反応性が低く、2 個の B 原子がクラスター内部に位置していることを示唆している [3]。

30 量体以上については、全原子数が偶数の場合に反応性が高く、奇数の場合に低く観測された。HiPIMS 法により高質量ナノクラスターの生成が可能となったため、今後は高質量領域の魔法組成ナノクラスターの探索を進めていく。

30 量体以上については、全原子数が偶数の場合に反応性が高く、奇数の場合に低く観測された。

HiPIMS 法により高質量ナノクラスターの生成が可能となったため、今後は高質量領域の魔法組成ナノクラスターの探索を進めていく。

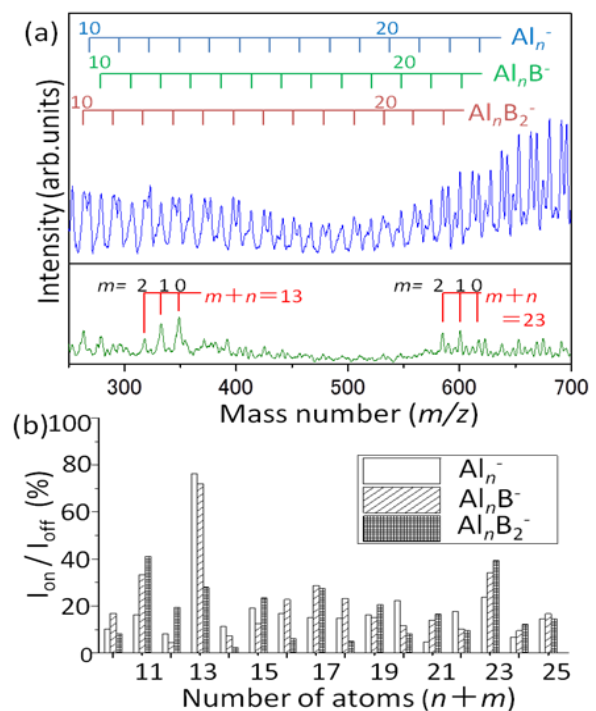


図 2. (a) 酸素ガス導入前後の  $\text{Al}_n\text{B}_m^-$  ( $m = 0, 1, 2$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトル。(上段が酸素ガス導入前、下段が 104 sccm 導入後) (b) 酸素ガス導入前後の各ナノクラスターのピーク強度比 (%)

[1] A. Nakajima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 239 (1991)

[2] R. E. Leuchtner et al., *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991)

[3] T. Iwasa and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, 印刷中