

1P055

パルスマグネトロンスパッタリングで生成した銅クラスター正イオンへの無極性分子吸着反応における電子殻効果

¹東北大院理, ²東北大理, ³(株)アヤボ

○岩崎航¹, 梶山知孝², 小川雅人¹, 戸名正英³, 山本宏晃³, 塚本恵三³,
中野元善¹, 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Electron shell effects in adsorption reactions of nonpolar molecules on copper cluster cations formed by high power impulse magnetron sputtering

○W. Iwasaki¹, T. Kajiyama², M. Ogawa¹, M. Tona³, H. Yamamoto³, K. Tsukamoto³,
M. Nakano¹, K. Ohshimo¹, F. Misaizu¹

¹Graduate School of Science, Tohoku University

²Faculty of Science, Tohoku University, ³Ayabo

【Abstract】

An atomic cluster is an intermediate phase between atoms and bulk phases. Clusters have size-dependent properties which are different from bulk phase. Cluster ion sources over a wide size range with high intensity are desired to investigate the size-dependent properties of the clusters. For metal clusters, in addition to the source with direct current magnetron sputtering (DCMS) [1], a cluster source (nanojima®) with sputtering performed by pulsed discharges (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) was developed recently [2]. In this study, we have observed gas-phase reactions of copper cluster cations, Cu_n^+ ($n \leq 60$) which were formed by the HiPIMS cluster ion source, with non-polar molecules (O_2 , N_2 , CO_2) to investigate the size-dependent reactivity. The adsorption reactivity of Cu_n^+ ($n \leq 60$) with O_2 was found to be low at $n = 15, 21, 41$, and 49 , whereas the reactivities with N_2 and CO_2 were low at $n = 15$ and 41 . We discussed this result in terms of the electron shell characters of the clusters in addition to their geometries.

【序】

金属クラスターは数個から数百個の金属原子からなる小集団で、気相と凝縮相の中間に位置する。そのため凝縮相では見られない物理的・化学的性質を持ち、さらに構成原子数（クラスターサイズ）に依存した構造、反応性を持つ。なかでも、その特異的な反応性から触媒、半導体などへの応用が期待されている。このような種々の性質のサイズ依存性を調べるために、高強度かつ様々なサイズのクラスターを生成できるクラスターイオン源が求められている。そこで本研究では、クラスター生成法として高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法(HiPIMS)を用いたクラスターイオン源(nanojima®)により銅クラスター正イオン Cu_n^+ を生成し、無極性気体分子(O_2 , N_2 , CO_2)との吸着反応実験を行った。生成したイオン種は飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を用いて検出し、各サイズの反応性を評価した。

【方法】

実験装置は金属クラスターイオン源と TOF-MS からなる。HiPIMS により生成した銅の蒸気は、液体窒素により 100 K に冷却された成長セル内で凝集して銅クラスター正イオンへと成長し、TOF-MS で質量選別して検出される。スパッタガスとして 300–500 sccm の Ar ガスを用いた。成長セルを通過した Cu_n^+ に、 O_2 , N_2 , CO_2 を反応させた。各サイズのクラスターイオンと気体分子との相対反応性 R_n を、

$$R_n = k_n[A]t = -\ln\left(\frac{[\text{Cu}_n^+]}{[\text{Cu}_n^+] + [\text{Cu}_n\text{A}^+]}\right)$$

として評価した (A は気体分子、 $[\text{Cu}_n^+]$ は Cu_n^+ のイオン強度を示す)。

【結果・考察】

Cu_n^+ と O_2 を反応させた実験で得られた質量スペクトルを Figure 1 に示す。 O_2 を導入することで Cu_n^+ の強度が減少し Cu_nO_2^+ が観測された。他のサイズと比べ、 $\text{Cu}_{41}\text{O}_2^+$ 、 $\text{Cu}_{49}\text{O}_2^+$ のイオンが極端に弱く観測された。この結果から R_n を求めたところ、他のサイズと比較して、 $n = 15, 21, 41, 49$ で顕著に低い反応性を示した (Figure 2)。量子化学計算 (M06-2X/def2-SVP) により Cu_{15}^+ の構造最適化を行ったところ、Figure 3 に示す安定構造が得られた。先行研究 [3] によると銀クラスター Ag_{15}^+ でも同様の構造を持ち、 O_2 との反応性が低いことが示されている。また、銅は価電子数が 1 であり、jellium モデルを仮定した際、 Cu_n^+ の電子構造は $n = 21, 41$ で閉殻となる。電子構造が閉殻となるこのようなサイズのクラスターイオンは O_2 分子との電子授受が生じにくく、低い反応性を示したと考えられる。

N_2 、 CO_2 との吸着反応についても同様に R_n を求めたところ、どちらも $n = 15, 41$ で顕著に低い値を示したが、 $n = 21, 49$ については反応性の低下は見られなかった。この違いが生じる原因として、反応分子の Cu_n^+ に対する結合様式が異なる可能性が考えられる。

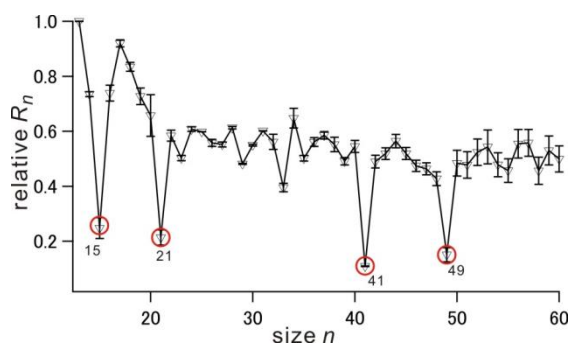


Figure 2: Plots of relative reactivities (R_n) of oxidation of Cu_n^+ ($n = 13-60$). The R_n values were normalized at $n = 13$.

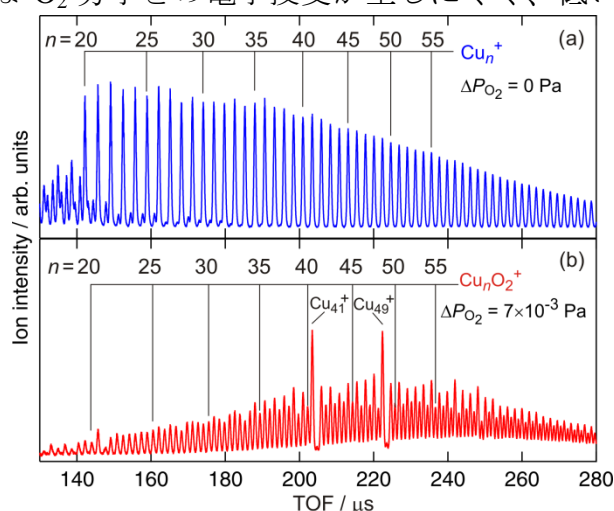


Figure 1: Typical TOF mass spectra of copper cluster cations formed in the ion source and those reacted with O_2 . (a) $\Delta P = 0$ Pa, (b) $\Delta P = 7 \times 10^{-3}$ Pa

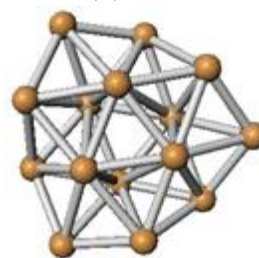


Figure 3: The most stable structures of Cu_{15}^+ calculated with M06-2X/def2-SVP level.

【参考文献】

- [1] H. Harberland *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 3266 (1992).
- [2] H. Tsunoyama *et al.* *Chem. Lett.*, **42**, 857 (2013).
- [3] Reber. AC *et al.* *J. Phys. Conference Series*, **438** (2013).