

イオン移動度分析法による酸化亜鉛クラスターイオンの アニール効果の観測

(東北大院理) ○小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典

【序】酸化亜鉛 ZnO は、青色発光ダイオードなど光エレクトロニクスや太陽光発電の分野で将来性があると考えられている。また、毒性が低いため医薬品の原料としても用いられている。このクラスター $(\text{ZnO})_n$ は凝縮相の微視的モデルや機能性材料の構成要素とみなすことができ、その幾何構造に関する研究が実験と理論の両面から行われてきている[1,2]。

一方、クラスターイオンの幾何構造の情報を直接得る手法の一つにイオン移動度分析法がある。この方法は緩衝気体とイオンとの相互作用の大きさが幾何構造によって異なることを利用した分析法である。He で満たされたドリフトセルにイオンを導入し、電場による加速と He との衝突による減速を繰り返したイオンがセルを通過する時間（到達時間）を測定する。結果として、コンパクトな構造を持つイオンほど移動度が大きく到達時間は短くなる。このようにして衝突断面積の異なるイオンを到達時間の差として分離することができる。

また、移動度分析ではドリフトセルへのイオンの入射エネルギーを増加させることによってアニリング（焼きなまし）を引き起こし、異性化や解離による安定構造の生成が可能であることが知られている[3,4]。そこで本研究では、イオン移動度分析法を用いて酸化亜鉛クラスター正イオン $(\text{ZnO})_n^+$ の、入射エネルギーの増加に伴う幾何構造の変化を検討した。

【実験方法】レーザーを集光して亜鉛ロッドを蒸発させ、キャリアガスとして He に酸素を 10% 混合したガスを使用して、 $(\text{ZnO})_n^+$ を生成した。ドリフトセル直前のイオンゲート電極に印加したパルス電場によって、生成したイオンをセルに導入して、移動度分析を行った。その後、リフレクトロン型飛行時間質量分析計で質量選別して、イオンを検出した。イオンのセルへの入射エネルギーを 100 eV

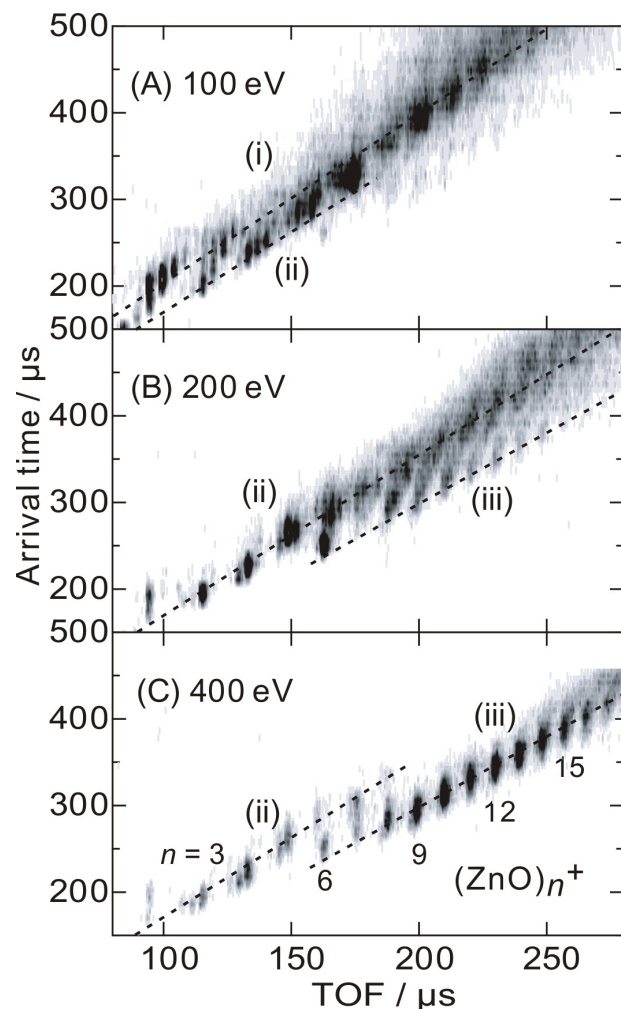


図 1 到達時間－飛行時間二次元プロット。(A) 100 eV、(B) 200 eV、(C) 400 eV. 濃い部分はイオン強度が大きい。

から 400 eV まで変化させて、クラスターのアニーリングを行った。また、ドリフトセルには 7.5 V/cm の電場を印加し、0.80 Torr の He を満たして測定した。セルの温度は液体窒素でおよそ 170 K に冷却した。

【結果と考察】 図 1 に各入射エネルギーでの到達時間（イオンの断面積に対応）－飛行時間（質量に対応）二次元プロットを示す。理論計算では $n=2-7$ で単環、 $n=8$ で複環、 $n=9-18$ でかご型やチューブ型構造が安定であると報告されている[2]。図 1(A)では、二つの系列 (i) と (ii) が観測された。系列 (i) は (ii) よりも到達時間が遅く、ジグザグ構造や直線構造の存在が予想できる。さらにこれらの構造は、入射エネルギーの増加に伴って環状構造に異性化していると解釈された。また、図 1(A)では、サイズ $n=2-5$ で $(\text{ZnO})_n^+$ の他に、酸素原子数の異なるクラスターイオン $\text{Zn}_n\text{O}_{n+m}^+$ ($m=1-5$)、 $\text{Zn}_n\text{O}_{n-m}^+$ ($m=1, 2$) が観測された。これらのイオンは入射エネルギーの増加に伴って、図 1(B)、(C)では強度が減少することから、解離によって安定な構造である $(\text{ZnO})_n^+$ を生成すると考えられる。さらに、図 1(B)、(C)では、系列 (ii) の他に (iii) が観測された。衝突断面積の大きさを考えると、到達時間が遅い (ii) は環状構造の系列であり、早い (iii) はかご型、チューブ型構造の系列であることが示唆される。図 1(B)でサイズ $n=6, 8-15$ で早い到達時間に系列 (iii) のピークが現れ始めるので、200 eV 程度の入射エネルギーでアニーリングの効果により環状構造からよりコンパクトなかご型、チューブ構造への異性化が始まると考えられる。

また、図 2 に $(\text{ZnO})_6^+$ の到達時間分布の入射エネルギー依存性を示す。図中の (i) - (iii) は図 1 の系列と対応している。図 2(A)、(B)では異性体の分離が観測された。また、アニーリングの効果によって入射エネルギーの増加に伴う幾何構造の変化も観測された。図 1 でも述べたように、(iii) のピークがチューブ型構造、(ii) のピークが環状構造であると考えられる。(i) のピークはより遅い到達時間に現れるので、ジグザグ構造や直線構造と推測される。

【文献】

- [1] A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonsky, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *Microelectronics J.* **40**, 218 (2009).
- [2] B. L. Wang, S. Nagase, J. J. Zhao, G. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4956 (2007).
- [3] M. F. Jarrold and V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).
- [4] J. M. Hunter, J. L. Fye, and M. F. Jarrold, *Science*, **260**, 784 (1993).

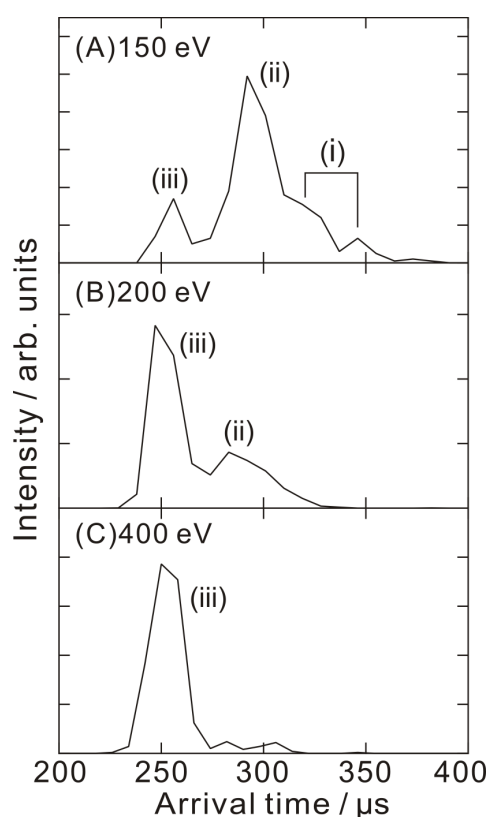


図 2 $(\text{ZnO})_6^+$ の到達時間分布. (A) 150 eV、(B) 200 eV、(C) 400 eV.