

## レーザーアブレーションによる酸化エルビウムクラスターの生成

(原研東海) 橋本雅史・古川勝敏・横山 淳

## [はじめに]

f 電子系元素であるランタノイドのクラスターは、高温超電導素材やレーザー発振素子の開発から、主に複合金属化合物のクラスターについての研究がなされてきたが、金属クラスターおよび酸化物のクラスターについては、ほとんど報告例がない。

本研究では、Er 金属のレーザーアブレーションにより生成するエルビウム酸化物クラスターの、キャリアーガス中の  $O_2$  分圧依存性およびイオン化レーザーのフルエンス依存性などの実験ならびに理論計算より予測される構造について報告する。

## [方法]

## クラスター生成

真空中 ( $\sim 10^{-5}$  Pa) に設置した金属エルビウムおよび酸化エルビウム試料を YAG レーザーの倍波 (532 nm,  $10 \sim 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) でアブレーションし、生じた金属蒸気を 0.1 ~ 0.4 MPa の He- $O_2$  混合ガスによる超音速ジェットで冷却してエルビウムの酸化物クラスターを生成した。生成した各クラスターは ArF エキシマーレーザー (193 nm) を用いてイオン化し、反射型 TOF 質量分析計により質量の測定を行った。

## 構造解析

クラスターの構造は Gaussian 98 を用い、Stuttgart RSC 1997 ECP を基底関数とした、DFT 計算により求めた。

## [結果]

エルビウム金属ならびに  $Er_2O_3$  試料のアブレーションにより、最大で 11 個の Er を含む酸化物クラスターが生成した。(図 1) 生成するクラスターの最大サイズは、キャリアーガスに酸素を添加することにより増大する。これは、Er-O 結合がクラスター構成の橋渡しをするためと考えられる。

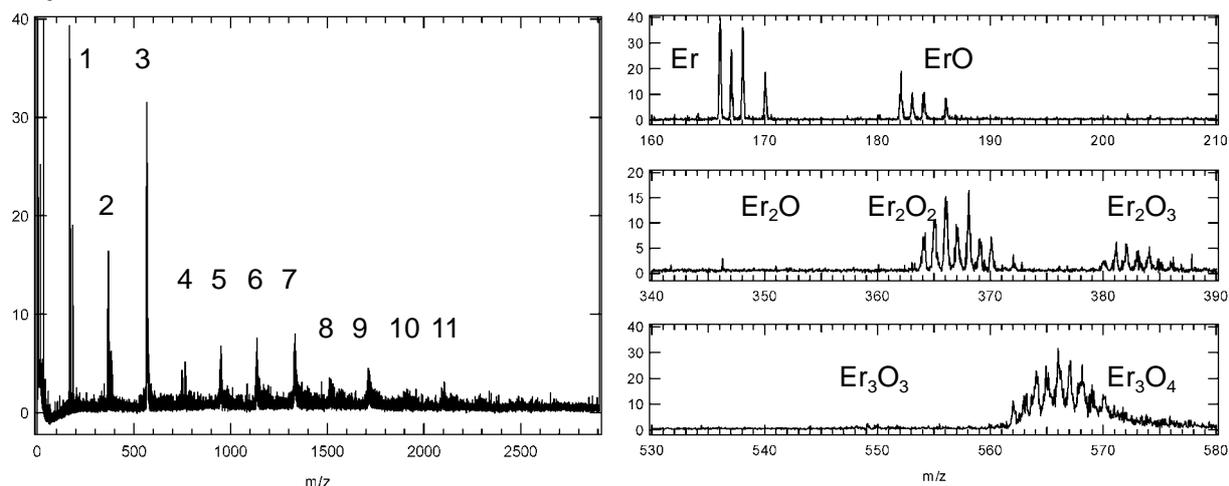


図 1 6.2%  $O_2$ -He における Er-O クラスターの質量スペクトル

生成するクラスターのうち Er を 2 個ないし 3 個含む  $Er_2O$ ,  $Er_2O_2$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Er_3O_3$ , そして  $Er_3O_4$  の Er に対する相対強度をみると、キャリアーガス中の酸素濃度の上昇に伴い Er(I), Er(II) を含むクラスターである  $Er_2O$ ,  $Er_3O_3$  は減少し、Er(III) を含むクラスターである  $Er_2O_3$ ,  $Er_3O_4$  が増大する。しかし、 $Er_2O_2$  は他の Er(I) 及び Er(II) を含むクラスターと異なり、 $O_2$  圧の増加に伴い特異的に増

加した。(図2)

理論計算による構造解析の結果、 $\text{Er}_2\text{O}_2$  について Er-O 架橋型と直線型の2つの安定構造を得た。各構造における垂直イオン化エネルギーはそれぞれ Er-O 型が 8.3 eV、直線型が 10.3 eV となり、いずれの場合も 193 nm (6.4 eV) の ArF レーザーでは2光子でのイオン化となる。しかしながら、イオン化用レーザーのフルエンスが  $0.03 \sim 0.7 \text{ mJ/cm}^2$  領域での power dependence からは、 $\text{Er}_2\text{O}_2$  は1光子イオン化である結果が得られており、現在他の構造を解析中である。

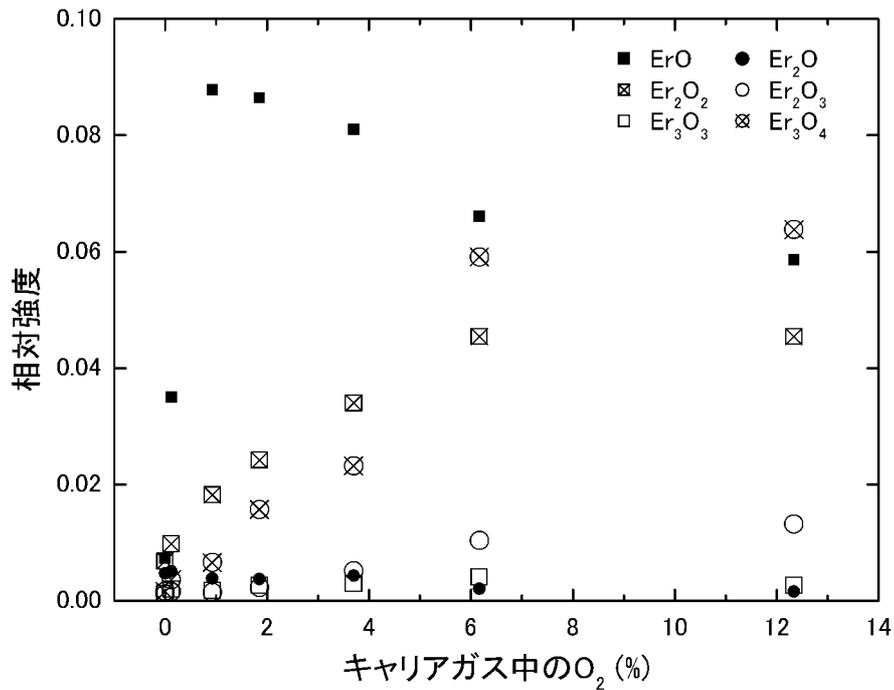


図2 酸素濃度による各クラスターの Er に対する相対強度の変化