

## 超熱 O<sub>2</sub> 分子線による Cu<sub>2</sub>O ナノ表面の作製と光電子分光による評価 Photoemission study of Cu<sub>2</sub>O nano-surface fabricated by hyperthermal O<sub>2</sub> molecular beam

岡田 美智雄<sup>a</sup>, 盛谷 浩右<sup>b</sup>, 福山哲也<sup>a</sup>, 橋之口道宏<sup>a</sup>, 吉越 章隆<sup>b</sup>, 寺岡 有殿<sup>b</sup>,  
笠井 俊夫<sup>a</sup>

Michio Okada<sup>a</sup>, Kousuke Moritani<sup>b</sup>, Tetsuya Fukuyama<sup>a</sup>, Michihiro Hashinokuchi<sup>a</sup>, Akitaka  
Yoshigoe<sup>b</sup>, Yuden Teraoka<sup>b</sup>, Toshio Kasai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>日本原子力研究所放射光科学研究センター

<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

超高真空下における Cu(110)表面の酸化過程について大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU を使って光電子分光により調べた。その結果、並進エネルギーが 2.3eV の超熱 O<sub>2</sub> 分子線を用いると Cu 表面は容易に酸化され Cu<sub>2</sub>O を形成することが明らかになった。超熱エネルギー領域では、入射 O<sub>2</sub> 分子の衝突エネルギーにより誘起される酸化が進行していると考えられる。また、酸素付着確率や吸着曲線の測定からその初期酸化過程における反応ダイナミクスについても明らかにした。

We studied the oxidation processes of a Cu (110) surface under ultra-high vacuum using photo-emission spectroscopy at BL23SU in SPring-8. We found that the Cu surface was oxidized into Cu<sub>2</sub>O with the 2.3-eV-O<sub>2</sub> molecular beam. This result suggests that the collision-energy induced oxidation occurs in the hyperthermal incident energies. We also elucidated the reaction dynamics in the initial-oxidation stage from the measurements of the initial sticking probability and the uptake curves of O<sub>2</sub>.

### 背景と研究目的

金属表面の酸化の初期過程は、様々な分野から興味をもたれる重要なプロセスである。例えば、金属表面の酸化は、金属腐食という観点から見た場合材料分野において重要であり、また、多くの工業的酸化プロセスにおいて遷移金属不均一触媒が用いられていることから化学工業分野においても重要である。初期酸化プロセスの中でも酸素分子 (O<sub>2</sub>) の金

属表面における解離吸着過程は、酸化触媒過程や腐食過程における最初のステップであり、酸化反応を理解し制御する上で鍵となる過程である。

様々な金属の中でも銅(Cu)の酸化過程は、ミクロからマクロスケールにいたる広い領域で Cu が配線材料として用いられていることや Cu の酸化物が高温超伝導体[1]や太陽電池 [2]において重要な役割を担っていることか

ら特に重要である。Cu 表面における  $O_2$  の解離吸着については、これまで表面構造に着目した研究が多く行われてきているが、酸化過程がどのように進行し Cu 酸化物が生成するのかそのダイナミクスの詳細はわかっていない。そこで、我々は、Cu(110)表面の酸化過程に着目して超熱エネルギー領域での酸化過程について調べた。その中で、このエネルギー領域では分子の衝突によるエネルギー移行により酸化が誘起されることを初めて見出した。つまり、酸化過程において分子の衝突エネルギーは重要な役割を果たしている。

### 実験

実験は、SPring-8 BL23SU に設置してある表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行った。Cu 表面は、 $Ar^+$ イオンスパッタリングと 900 K でのアニーリングを繰り返すことにより清浄化した。オージェ電子分光ならびに X 線光電子分光(XPS)により不純物がないこと、ならびに、低速電子回折(LEED)が鋭い(1×1)パターンを示すことにより清浄化の確認を行った。その後、超熱  $O_2$  分子線を適量表面に照射し、シンクロトロン放射光を用いた XPS により O-1s ピークを測定し酸化の程度を評価した。 $O_2$  分子線の照射ならびに XPS の測定はすべて室温にて行った。

### 結果、および、考察

図 1 に 2.3 eV の  $O_2$  分子線を Cu(110)表面に垂直入射した場合における典型的な O1s XPS スペクトルの O 被覆率( $\theta$ )依存性を示す。 $\theta=0.19$  ML で 529.4 eV に現れたブロードで対称的な O1s ピークは、被覆率が大きくなるにしたがい 2×1 構造の形成に対応して幅が狭

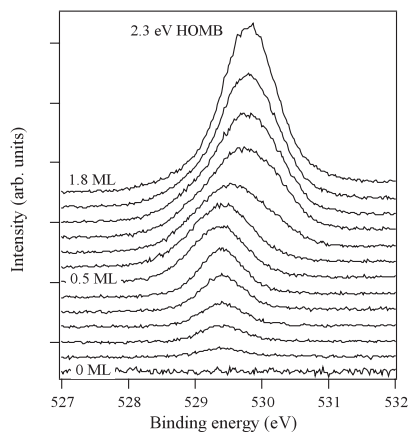


Fig. 1. O coverage dependence of O1s spectra for the 2.3 eV HOMB incidence on Cu(110).

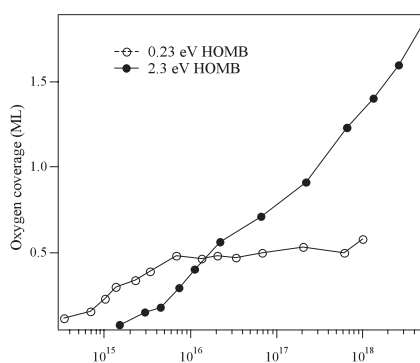


Fig. 2. O uptake curves for the HOMB incidences on Cu(110).

くなるがピークのシフトはみられなかった。 $\theta=0.5$  ML では再び少し幅の広いピークとなっている。この変化は LEED 観察より 2×1 と c(6×2)の混合相の形成に対応している。さらに被覆率が高くなると  $\theta=1.8$  ML では 529.8 eV にピークがシフトしピークはブロードになっている。このピークは非対称であり表面酸素と表面下酸素の2つのピークに分離できる。この段階では表面下に酸素が入り  $Cu_2O$  (~530 eV)が生成を初めていると考えられる。

O1s ピークを積分して得られるピーク強度から求めた O の uptake curve を図 2 に示す。2.3 eV の  $O_2$  分子線を入射した場合、 $\theta=0.5$  ML に対応する 2×1 が完成するまでは、同じく示してある 0.23 eV の  $O_2$  分子の uptake curve と

比較すると初期の酸化効率は悪いが  $\theta=0.5$  ML を越えての酸化では逆に効率が良いことがわかる。 $\theta$ が 0.5 ML を越えると 2.3eV でも酸化は非常にゆっくりと進んでいることがわかる。2.3 eV という超熱領域の O<sub>2</sub> 分子の入射にも関わらず表面下への酸化の進行は非常に遅いのである。我々は、 $\theta=0.5$  ML を越えての非常にゆっくりとした酸化のプロセスに対し衝突エネルギー誘起機構(*collision-induced absorption mechanism*)を提案する[3]。この機構では、入射 O<sub>2</sub> 分子と吸着している O 原子が直衝突したとき、O 原子が表面下に潜り込み酸化が進んでいく。このような酸化機構であるため通常 Cu<sub>2</sub>O の生成には高温・高圧力が必要であると考えられる。

### 今後の課題

今回の実験結果より Cu<sub>2</sub>O の生成には超熱領域の酸素分子線が有効であることがわかった。Au は 2003B の実験から超熱領域の酸素分子線でも酸化できないことがわかっている。Au と Cu の合金を用いればナノ Cu<sub>2</sub>O 作製ができる可能性がある。これらのことをふまえて今後 Au-Cu 合金系で実験を計画しナノ Cu<sub>2</sub>O 構造作製の可能性を検討したい。

### 参考文献

- [1] J.R. Waldram, Superconductivity of Metals and Curprates, IOP Publishing Ltd, London, UK, 1996.
- [2] L.C. Olsen, F.W. Addis and W. Miller, Solar Cells 7 (1982/1983) 247.
- [3] M. Okada et al., Journal of Chemical Physics, 119, 6994 (2003) ; K. Moritani et al., Journal of Vacuum Science & Technology A. (2004), in press.