

## 超熱 O<sub>2</sub> 分子線による Cu<sub>3</sub>Au ナノ表面酸化膜の作製と 光電子分光による評価

### Photoemission study of Cu<sub>2</sub>Au oxide 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>, 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>, 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

超高真空中における Cu<sub>3</sub>Au(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<sub>3</sub>Au(110)表面は容易に酸化され酸化物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<sub>3</sub>Au(110) surface under ultra-high vacuum using photo-emission spectroscopy at BL23SU in SPring-8. We found that the Cu<sub>3</sub>Au(110) surface was oxidized 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> on the Cu<sub>3</sub>Au(110) surface.

#### 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<sub>2</sub> の解離吸着については、これまで我々は酸化過程

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を調べてきた[3]。そこで、今度は表面側に着目し CuAu の合金を用いることにより表面電子状態を変化させ、超熱エネルギー領域での酸化過程について調べた。CuAu 合金の酸化効率は Cu 単体の酸化効率に比べて低い事がわかった。このことは、*d*-バンド中心モデルにより説明できる[4]。また、Au-4f 表面 core-level シフトの変化から酸化とともに Cu が析出している可能性を示唆する結果を得た。

## 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<sub>3</sub>Au(110)表面は、Ar<sup>+</sup>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、X 線光電子分光(XPS)、ならびに、低速電子回折(LEED)により清浄化の確認を行った。その後、超熱 O<sub>2</sub> 分子線を適定量表面に照射し、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<sub>2</sub> 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

2.3 eV の O<sub>2</sub> 分子線を Cu<sub>3</sub>Au (110) 表面に垂直入射した場合に測定した O-1s ピークを積分して得られるピーカ強度から求めた O<sub>2</sub> uptake curve を図 1 に示す。2.3 eV の O<sub>2</sub> 分子線を入射した場合、単体 Cu 表面 (●) より Cu<sub>3</sub>Au 表面 (○) の方が酸化の効率が悪いことがわかる。これは、Cu が Au と合金をつくるために *d*-バンド中心が深くなり反応性が

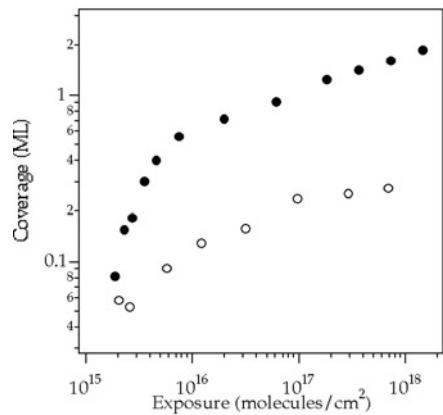


図 1. 酸素アップテーク曲線  
Cu(110)(●) Cu<sub>3</sub>Au(110) (○)

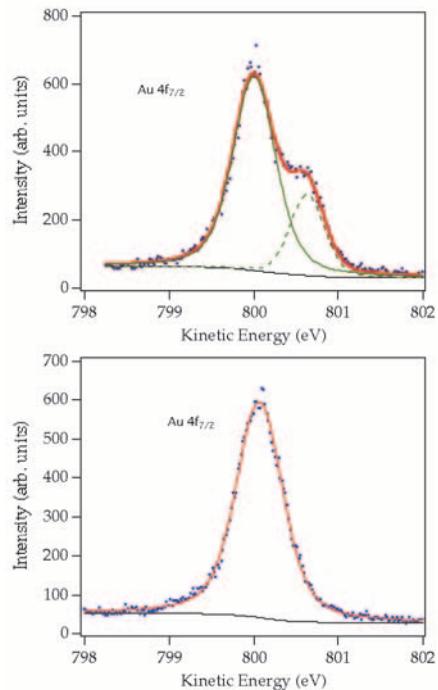


図 2. 酸素ビーム照射前後の Au-4f スペクトル (上) 照射前 (下) 照射後

落ちたためであると考えている。図 2 には、酸素ビーム照射前後における Au-4f core-level の XPS スペクトルを示す。酸素ビームを照射すると高エネルギー側の表面ピークが減少していることがわかる。これは、酸化が進むにつれて Cu 原子が析出し Au 原子が表面下に潜り込んでしまったことを示唆している。このような反応性の低い Cu<sub>3</sub>Au 表面の酸化では、超熱酸素分子ビームによる酸化が必要不可欠であることがわかった。

## 今後の課題

今回の実験結果より Cu<sub>3</sub>Au(110)表面での酸化膜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ので Cu<sub>3</sub>Au(110)表面ではナノ Cu<sub>2</sub>O 構造が作製できている可能性がある。そのあたりを詳細に検討できる実験が必要である。

## 参考文献

- [1] J.R. Waldram, Superconductivity of Metals and Cuprates, 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** (2003) 6994 ; M. Okada et al., Chem. Phys., **301** (2004). 315.; K. Moritani et al. , J. Vac. Sci. Tech., **A22** (2004). 1625.; K. Moritani et al. , Thin Solid Films, **464-465** (2004) 48.
- [4] B. Hammer and J.K. Nørskov, Nature **376**, (1995) 238.