

Au(111)ナノ表面における超熱 O₂ 分子線酸化過程の光電子分光研究
Photoemission Study of Oxidation Process Induced by Hyperthermal O₂
Molecular Beam on Au(111) Nano-Surface

岡田 美智雄^a, 後藤 征士朗^a, 盛谷 浩右^b, 吉越 章隆^b, 寺岡 有殿^b, 笠井 俊夫^a
Michio Okada^a, Seishiro Goto^a, Kousuke Moritani^b, Akitaka Yoshigoe^b, Yuden Teraoka^b,
Toshio Kasai^a

^a大阪大学, ^b日本原子力研究所放射光科学研究センター

^aOsaka University, ^bSynchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

超高真空下における Au(111)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 O₂ 分子線を用いても Au(111)表面は酸化されないことが明らかになった。このことは、O₂ 分子の解離吸着過程では衝突時間が短いことによるダイナミカルな制約が吸着確率を決定していることを示している。その一方で、1 keV 程度の O₂⁺ イオンビームを用いると Au(111)表面はある程度酸化されることがわかった。このような高いエネルギーでは並進エネルギーから振動・回転エネルギーへの移行が大きく分子が機械的に解離して酸化が進んでいると考えられる。

We studied the oxidation processes of Au(111) under ultra-high vacuum using photo-emission spectroscopy at BL23SU in SPring-8. We found that the Au(111) surface could not be oxidized even with the 2.3-eV-O₂ molecular beam. This result suggests that for the dissociative adsorption of O₂ molecule, the dynamical limitation due to a short collision time determines the adsorption probability at a hyperthermal incident energy. On the other hand, 1 keV O₂⁺ ion beam could induce the oxidation of Au(111). The oxidation occurs via the mechanical dissociation due to the energy transfer from the translation to the vibration and/or rotation.

背景と研究目的

酸素分子 (O₂) 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。我々は、これまで Cu 表面の酸化過程について明らかにしてきており [1,2]、超熱エネルギー領域の酸化過程が分子の衝

突により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。今回は、SPring-8 BL23SU の表面化学実験ステーションで超熱 O₂ 分子線が 2.3eV という並進エネルギーを達成できることに着目して Au 表面の酸化を試みた。通常の熱領域のエネルギーの O₂ 分子では、Au 表面

は酸化されないことがよく知られている[3].また、その活性化障壁は、約 1.8 eV 程度あることも予想されている[3].この活性化障壁は、2.3eV 超熱 O₂ 分子線を用いれば十分に乗り越えられる。通常の熱酸化では酸化出来ない物質が超熱 O₂ 分子線を用いれば酸化できるということになれば、新しいナノ物質創出につながると考えて本研究を行った。

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。Au(111)表面は、Ar⁺イオンスパッタリングと 1073 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($23 \times \sqrt{3}$)再構成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、2.3eV の超熱 O₂ 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。O₂ 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

$10^{19} \sim 10^{20}$ 個/cm² 程度の 2.3eV O₂ 分子を室温の Au(111)表面に入射し O-1s XPS ピークを測定したが、酸化された徴候は全くなかった。Cu 表面での実験結果[1]において解離吸着確率が最大になる 1 eV に O₂ 分子のエネルギーを設定して同様の実験を行ったが、Au 表面を酸化することはできなかった。2.3eV という入射エネルギーは予想される活性化障壁 1.8eV [3]よりも十分大きいにもかかわらず酸化は観察されなかった。このことから、このエネルギー領域では、分子の表面

との衝突時間、すなわち、表面滞在時間が短くなることによる動的過程における制約が、酸素分子の解離吸着確率を決定していると考えられる。酸素分子が解離吸着するためには結合距離が十分に伸びなくてはならないが、並進エネルギーが大きくなるとそのための表面滞在時間が十分でないということである。

次に、超熱 O₂ 分子による Au 表面酸化に代えて、原子状酸素を生成して酸化させることを試みた。原子状酸素は加熱した W フィラメンを用いて生成した。この O 原子を Au(111)表面に照射した結果 O 原子が吸着することがわかった。一方、W フィラメントで同時に生成した蒸気圧の高いタンゲステン酸化物も同時に Au 表面に蒸着してしまい Au の酸化反応性の評価を正確に行うことはできなかった。この実験では、今後純度の高い O 原子を生成する方法を考えていく必要がある。さらに、1 keV O₂⁺イオンビームを Au(111)表面に照射して酸化を試みた。その結果、図 1 に示すように Au(111)表面を酸化することができた。飽和吸着量は Cu 表面に比べて小さいが酸素原子が吸着した。また、入射エネルギーを 1.5keV 程度まで上げても酸化の様子に変化は見られなかった。このような高エネルギーのイオンの場合には、並進エネルギーから振動・回転

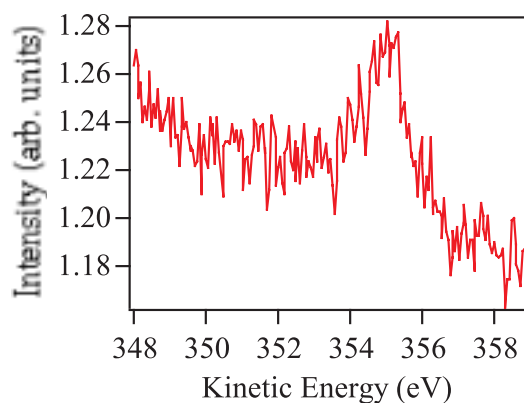


Fig.1. O1s XPS spectrum for O/Au(111)

エネルギーへのエネルギー移行が大きくなり、分子が機械的に解離して吸着することにより酸化が進んでいると考えられる。

今後の課題

今回の実験結果より Au(111)の酸化にはO原子ビームあるいは O_2^+ イオンビームが有効であることがわかった。O原子ビームの場合には純度の高い生成法が必要であり O_2^+ イオンビームの場合には、もう少し入射エネルギーを下げる必要があることがわかった。これらのことをふまえて今後の実験を計画したい。

参考文献

- [1] M. Okada, K. Moritani, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe, and Y. Teraoka, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 6994.
- [2] K. Moritani, M. Okada, S. Sato, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe, and Y. Teraoka, submitted.
- [3] N.Saliba et al. *Surf. Sci.* **410** (1998) 270.