

並進運動エネルギー制御酸素分子による

Ti 表面酸化の反応ダイナミクス

Oxidation Reaction Dynamics on Ti Surfaces Using Translational Energy Controlled Oxygen

高桑雄二^a、小川修一^a、石塚眞治^b、盛谷浩右^c、吉越章隆^c、寺岡有殿^c、水野善之^d、
頓田英機^c、本間禎一^f

Yuji Takakuwa^a, Syuichi Ogawa^a, Shinji Ishidzuka^b, Kousuke Moritani^c, Akitaka Yoshigoe^c,
Yuden Teraoka^c, Yoshiyuki Mizuno^d, Hideki Tonda^c, and Teichi Homma^f

^a東北大学、^b秋田工業高等専門学校、^c日本原子力研究所、^dスタンフォード大学、
^e熊本大学、^f千葉工業大学

^aTohoku University, ^bAkita National College of Technology, ^cJapan Atomic Energy Research
Institute, ^dStanford University, Kumamoto University, ^fChiba Institute of Technology

並進運動エネルギー E_t を制御した酸素分子ビームを用いた Ti(0001)表面での初期酸化膜成長過程をリアルタイム光電子分光で「その場」観察し、酸化反応ダイナミクスを検討した。O 1s 光電子強度の時間発展から求めた初期吸着確立 S_0 は、 E_t の増加にともない減少し、 $E_t=0.55\text{eV}$ にディップをもっている。これから、Ti(0001)表面での酸素分子の解離吸着は物理吸着状態を介して生じ、物理吸着状態から化学吸着状態へのエネルギー障壁がわずかながら $E_t=0\text{eV}$ よりも大きいことが分かった。O 1s 光電子スペクトルのピーク分離解析から、 S_0 に関係した初期段階の酸化状態は、TiO などの低い酸化状態だけでなく、 Ti_3O_5 などの高い酸化状態も含むことが示された。

The initial growth of oxide on the Ti(0001) surface using a translational kinetic energy E_t controlled O_2 molecular beam was investigated by real-time photoelectron spectroscopy to clarify the oxidation reaction dynamics. From the E_t dependence of initial sticking probability S_0 , which shows a decrease with increase of E_t with having a small dip at 0.55 eV, it is concluded that O_2 molecules dissociate through the physisorbed state with a small energy barrier to the chemical adsorption state. Peak-fitting analysis of O 1s spectra indicates that the oxidation state at the initial stage concerning with S_0 includes not only the low oxidation state such as TiO but also the high oxidation state such as Ti_3O_5 .

背景と研究目的

Ti 表面酸化による極薄膜形成は、材料劣化の

表面不動態化のためだけでなく、光触媒や生体親和性などの表面機能制御のためにも重要であ

る¹⁾。とりわけ、表面機能のナノパターニングやナノ構造体化による効率向上のためには、酸化膜の厚さだけでなく、表面の構造欠陥、つまり、酸化状態の知見も必要とされる。また、Ti表面は希ガス以外の殆どのガスに対して極めて高い化学的活性を示すように、酸素分子についてもその解離吸着過程の知見は、酸化膜形成機構の解明のために不可欠である。

Ti 表面での解離吸着過程を解明するために、これまでに並進運動エネルギー E_t を制御した酸素分子ビームを用いたTi酸化反応ダイナミクスの研究を行ってきた〔1〕。以前の課題(2003B0770-NSa-np-Na)では、Ti2pとO1s光電子スペクトルを交互に測定していたために、サンプリングが合計で134秒間隔となり、初期の急速な酸素吸着過程を十分な測定間隔で追従できない問題があった²⁾。そのため、本課題ではO1sのみを10秒間隔の高速サンプリング(前回の約14倍のサンプリング)を行うことにより、初期吸着確立 S_0 をより正確に測定することを目的とした。表面解析装置を光軸の最適調整をすることにより、高速サンプリングにも関わらず、統計誤差の少ないO1s光電子スペクトルを得ることを可能とし、O1s光電子スペクトルのピーク分離解析から S_0 に関係している酸化状態の検討を行った。以下ではTi(0001)表面について測定した S_0 の E_t 依存と酸化状態についてのべ、酸素分子の解離吸着反応モデルを考察する。

実験

酸化実験はSPring-8のビームラインBL23SUに設置された表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行った。試料は $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶Ti(0001)-1 $\times$ 1表面を用い

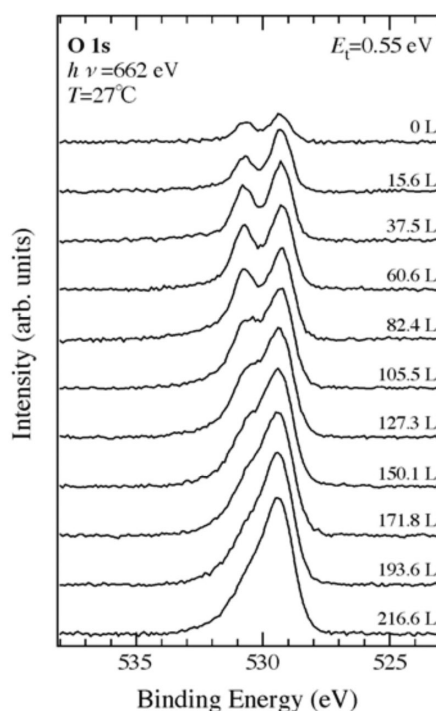


Fig. 1. O₂ dosage dependence of O 1s spectra taken in situ during oxidation on the Ti(0001) surface using an O₂ beam with a translational kinetic energy of 0.55 eV.

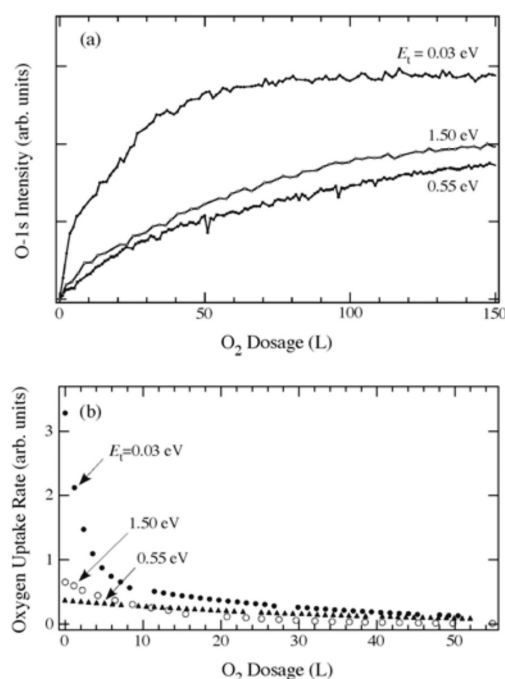


Fig. 2. (a) O₂ dosage dependence of O 1s photoelectron intensity taken in situ during oxidation on the Ti(0001) surface at $E_t = 0.03, 0.55$ and 1.50 eV . (b) O₂ dosage dependence of the oxygen uptake rate obtained by differentiating the O 1s intensity curves in (a).

た。 $E_t=0.03\text{eV}$ のときバリアブル・リーク・バルブを用いて、純度 99.99%の酸素ガスを導入して酸化させた。超音速酸素分子ビームの E_t は、Ar, He, O_2 の混合比率を変えることにより 0.2 eV から 2.25 eV まで制御した。酸化温度は室温である。

放射光エネルギーを 662 eV とした表面敏感条件で、酸化反応中に O 1s 光電子スペクトルを 10 秒間隔で高速サンプリングした。酸素暴露量では、約 1L 間隔でのサンプリングに対応する。また、酸化状態の同定のために、Ti 2p (106 秒) と O 1s 光電子スペクトル(28 秒)を交互に測定した。

結果および考察

$E_t=0.55\text{eV}$ で得られた、O 1s 光電子スペクトルの酸素暴露量 D_{O_2} 依存を図 1 に示す。 $D_{\text{O}_2}=0$ L で見られるピークは、600℃での加熱処理から室温までの冷却過程に吸着した残留ガス（酸素もしくは水）によるものである。 D_{O_2} の増加にともない、O 1s ピーク形状が変化していることから、酸化状態が顕著に移行していることが分かる。

O 1s 光電子スペクトルを積分して、全吸着酸素量 $I_{\text{O-1s}}$ を求めた。 $I_{\text{O-1s}}$ の D_{O_2} 依存を図 2(a)に示す。初期吸着速度が E_t に依存して顕著に変化している。この変化をより定量的に解析するために、で微分して求めた吸着速度を、図 2(b)に示す。 E_t が 0.03 eV から 0.55 eV まで増加するとき、吸着速度は約五分の一まで減少している。 $D_{\text{O}_2}=0$ L での吸着速度を、入射酸素分子ビームのフラックス密度で割ることにより、 S_0 を求めることができる。

S_0 の E_t 依存を図 3 に示す。 E_t の増加にともない、 S_0 は急速に減少し、 $E_t=0.55\text{eV}$ に極小、

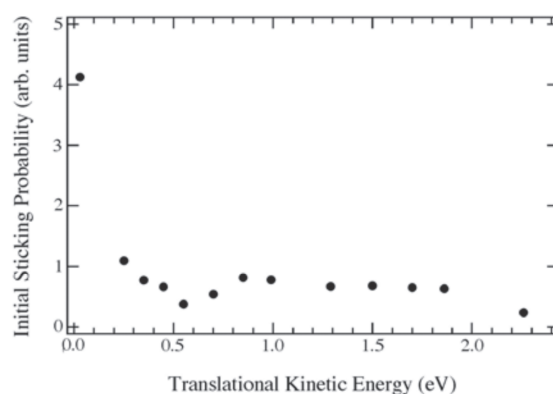


Fig.3. Translational kinetic energy dependence of the initial sticking probability for adsorption of O_2 molecule on the Ti(0001) surface at room temperature.

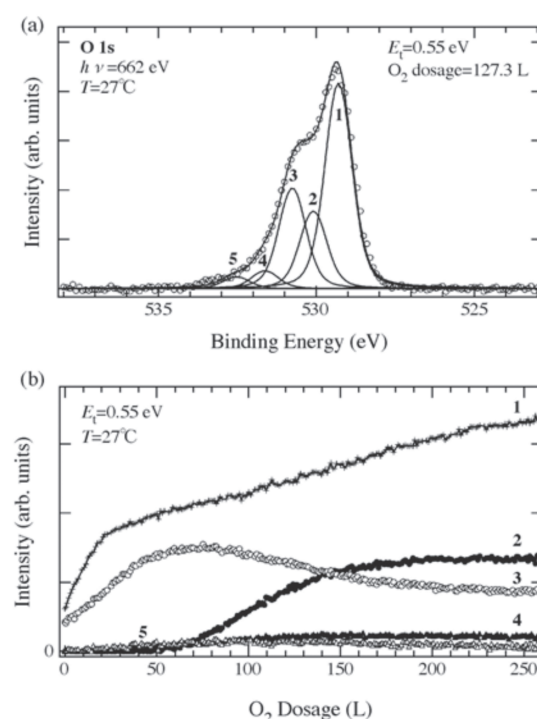


Fig. 4. (a) Peak-fitting analysis of O 1s spectrum with five chemically shifted components obtained at 127.3 L of O_2 dosage. (b) O_2 dosage dependence of the O 1s intensity for the five components indicated in (a).

0.85eV に極大を示す。このような傾向は、Ti(0001)表面での酸素分子の解離吸着が物理吸着状態を介して進行するモデル(trapping-mediated adsorption)で説明できることを示している。そして、 $E_t=0.55\text{eV}$ の小さなディップは、物理吸着状態から化学吸着状態へのエネルギー障壁が $E_t=0$ eV よりも大きいことを意味してい

る(activated adsorption)。

また、図 4(a)に示す O 1s ピーク分離と Ti 2p のものを比較することにより、成分 1 は全ての酸化状態を含み、成分 2 は TiO などを多く含み、成分 3 は Ti_3O_5 など多く含むことが分かった。

図 4(b)に示すそれぞれの酸化状態の D_{O_2} 依存から、 S_0 に成分 1 が関係していることが分かった。つまり、吸着初期段階で TiO などの低い酸化状態だけでなく、 Ti_3O_5 などの高い酸化状態まで進行することが分かった。

今後の課題

本課題により、BL23SU において約 10 秒間隔での高速サンプリングで O 1s 光電子スペクトルを測定し、Ti(0001)表面での初期吸着過程における急速な酸化反応の追跡を可能とした。高い精度で求められた S_0 の E_t 依存から、Ti 表面酸化の反応ダイナミクスを解明できた。今後は S_0 を全酸素吸着量で考えるだけでなく、本課題での成果で示されたように酸化反応機構の解明のためには酸化状態を識別してより詳細に検討することが必要である。さらには、酸化膜形成機構の解明のために、酸化膜表面での酸素分子の吸着係数の研究が今後必要とされる。

参考文献

- 1) 本間禎一、真空 **45** (2002) 392.
- 2) 高桑雄二他、化学と工業 **54** (2003) 687.

論文などの発表状況

- [1]小川修一他、JAERI-Tech **2004-046** (2004)1～25.
- [2]高桑雄二他、真空 **47** (2004) 457.
- [3]小川修一他、2004 年秋期応用物理学会講演会 (2004) 1a-B-17.