

超熱酸素分子線による Cu 酸化物生成過程における
表面ステップ構造効果の光電子分光による解明

**Photoemission study on the role of steps during the oxidation of a Cu
surface induced by hyperthermal oxygen molecular beam**

岡田美智雄^a、盛谷浩右^b、吉越章隆^b、寺岡有殿^b、Luca VATTUONE^c、Mario ROCCA^c、笠井俊夫^a
Michio Okada^a, Kousuke Moritani^b, Akitaka Yoshigoe^b, Yuden Teraoka^b,
Luca Vattune^c, Mario Rocca^c, Toshio Kasai^a

^a大阪大学、^b日本原子力研究開発機構、^cジェノア大学

^aOsaka University, ^bJAEA, ^cUniversita Genova

シンクロトロン放射光を用いた高分解能 X 線光電子分光法を用いた Cu(410)ステップ表面の酸化過程の研究について報告します。我々は、超熱酸素分子線(HOMB)が Cu₂O 薄膜を作製する手法として非常に有効であることを示しました。Cu₂O 薄膜の初期生成過程が、HOMB の入射方位、すなわちステップアップかステップダウンかに大きく依存することを見出しました。一連の結果から前駆体 Cu 原子の供給源であるステップのラフニングが Cu₂O 薄膜生成において重要であると結論づけました。

We report a study on the oxidation process on Cu(410) using X-ray photoemission spectroscopy in conjunction with a synchrotron radiation source. We demonstrated that a hyperthermal O₂ molecular beam (HOMB) is an efficient tool to fabricate Cu₂O thin film even at room temperature. The efficiency of the Cu₂O formation in the initial stage depends on the azimuthal direction of HOMB incidence. The step roughening, a source of mobile Cu atoms, is a key step determining the rate of the Cu₂O formation.

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金属の酸化物生成過

程は、酸化触媒過程や腐食過程における重要なステップであり、酸化物を含む新規物質構築を目指す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 酸化物についてはその

電子的性質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。これまで、我々は、Cu(100)[3]、Cu(111)[4]、ならびに Cu(110)[5] 表面上での超熱酸素分子線(HOMB)を用いた酸化物生成初期過程の研究を行ってきている。(100)ならびに(111)表面においては衝突誘起吸収過程(CIA 過程)が酸化物生成機構として重要であり、(110)表面においては拡散する Cu 原子が酸化物生成に重要であることを示した。しかし、これら一連の研究において格子欠陥の役割は、その重要性が予想されるにもかかわらず明らかにされていない。

そこで、我々は、格子欠陥の効果を明らかにするためにステップ表面を用いて意図的に欠陥構造を導入しその効果を調べた。特に Cu(410)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。その結果、ステップのラフニングにより供給される前駆体 Cu 原子が酸化物生成に重要であることがわかった。

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。Cu(410)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(410)表面の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、運動エネルギー 2.2 eV 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

図 1 に 2.2 eV の O₂ 分子線を Cu(410)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(θ)依存性を示す。 $\theta=0.5$ ML 程度では、結合エネルギー 530.0 eV に対称的な O1s ピークが現れた。 $\theta=0.5$ ML 以上では結合エネルギー 530.5 eV に Cu₂O に相当するピークが現れ成長した。Cu₂O の生成は特徴的な価電子バンドの構造により確認した。この Cu₂O 薄膜の厚さは 3 ML 以上あると考えられる。また、この時の LEED パターンはほとんど確認できない程度になっており、ステップ構造は乱れたものとなっている。これらのことから、ステップのラフニングによる前駆体 Cu 原子の供給が Cu₂O 生成に重要であると考えられる。

図 2 には(410)、(100)ならびに(110)表面の O 原子アップテーク曲線を示す。Cu₂O 生成が始

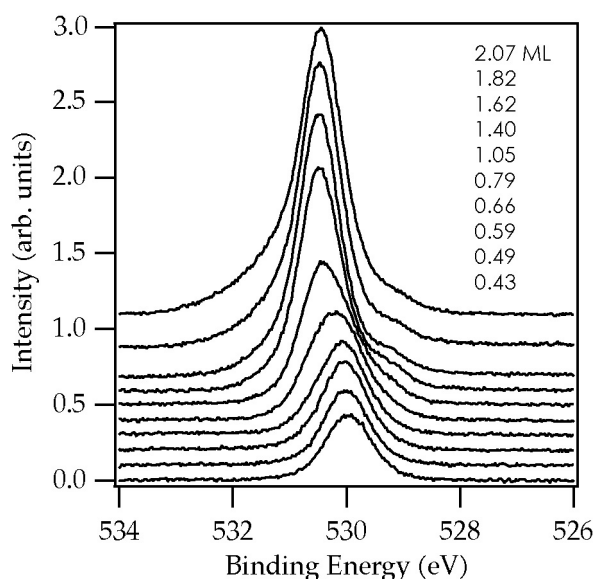


図 1 HOMB 照射による Cu(410)表面での O1s スペクトル変化

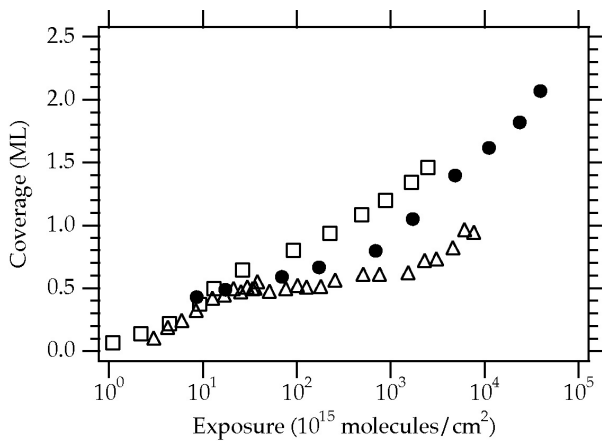


図2 HOMB照射によるO原子アップテーク曲線の面依存性 (●: (410)、□: (110)、△:(100))

まる $\theta=0.5$ ML 以上では、(410)表面での酸化物生成効率は(100)ならびに(110)表面の中間に位置することがわかった。これらは、(410)表面が(100)テラスと(110)ステップ面から構成されることから容易に理解できる。

今後の課題

今回の実験結果より Cu_2O の生成には超熱領域の酸素分子線が有効でありさらにステップ表面のような前駆体供給源が重要であることがわかった。今後は、様々なステップ構造をもつ Cu 表面での酸化について酸化物生成過程を明らかにして、その物理を系統的に理解する方向に研究を進めたい。

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 (Communications)*, **119**, 6994-6997 (2003); *Chemical Physics*, **301**, 315-320 (2004).
- [4] K. Moritani et al., *Journal of Vacuum Science & Technology*, **A22**, 1625-1630 (2004).

[5] K. Moritani et al., *The European Physical Journal D*, in press (2006).