

超熱酸素分子線による Cu(511) 表面酸化過程における
表面ステップ構造効果の光電子分光による解明

Photoemission study of the role of steps in the oxidation processes of
Cu(511) using hyperthermal oxygen molecular beam

岡田美智雄^a、橋之口道広^a、福岡正幸^a、吉越章隆^b、寺岡有殿^b、

Luca VATTUONE^c、Mario ROCCA^c、笠井俊夫^a

Michio Okada^a, Michihiro Hashinokuchi^a, Masayuki Fukuoka^a, 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 線光電子分光法により、Cu(511) ステップ表面の酸化過程を研究した結果について報告する。我々は、本研究で超熱酸素分子線 (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た。また、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た。

We report a study on the oxidation process on Cu(511) 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。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てきている。前回の 2005B では特に 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 [6]。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。今回は、そのコンセプトを一般化するために異なるステップ面である Cu(511) 表面の酸化過程を調べた。

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(511) 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 (511) 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、数種類の運動エネルギーで超熱 O₂ 分子線を適当量表面に照射し、シンクロトン放射光

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 HOMB を室温で Cu(511) 表面に垂直入射した場合における解離吸着曲線を示す。2.2 eV HOMB 照射では、HOMB 照射量とともに吸着量が増大し、~2 ML 程度まで酸素が解離吸着している。この時、Cu のオージェピークと価電子バンドスペクトルから、Cu₂O 薄膜が生成していることがわかった。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。この結果は Cu(410) でも同じであった。

さらに、図 1 に示す吸着曲線の HOMB 入射エネルギー依存性から Cu₂O の生成に必要な並進閾エネルギーは 0.7 eV 程度であることがわかった。また、加熱ノズルと非加熱ノズルの効果を同じ入射並進エネルギー 0.5 eV で比較したところ、両方とも Cu₂O が生成しないことがわかった。このことから Cu₂O 生成

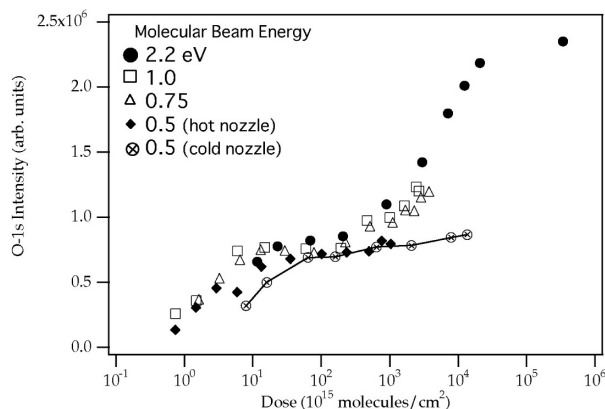


図 1 Cu(511) 表面の超熱酸素分子線による解離吸着曲線—入射エネルギー依存性—

過程には入射酸素分子の振動励起よりも並進エネルギーの寄与が大きいことがわかった。超熱領域の高い並進エネルギーを基板に散逸する過程でステップのラフニングによる前駆体 Cu 原子の供給が起こり、Cu₂O が生成していると考えている。

今後の課題

今回の実験結果より Cu₂O 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。このことは Cu (410) でも確認されており一般的なコンセプトと考えている [6]。Cu₂O の生成には入射酸素分子の振動励起は有効ではなく並進エネルギーが大きく寄与していることがわかった。今後は、Cu (511) 表面での酸化について入射分子の入射方位依存性を測定し酸化物生成過程の詳細を明らかにして、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*, **38**, 111-115 (2006)
- [6] M. Okada et al., to be submitted (2006).