

課題番号 : 2016A-E24
 利用課題名 (日本語) : 高分解能 X 線光電子分光を用いた Cu 合金表面における酸化物形成過程とその制御
 Program Title (English) : High-resolution XPS study of a oxide formation process and its control on Cu alloy surfaces
 利用者名 (日本語) : 岡田美智雄, 津田泰孝, 牧野隆正
 Username (English) : Michio OKADA, Yasutaka TSUDA, Takamasa MAKINO
 所属名 (日本語) : 大阪大学大学院理学研究科
 Affiliation (English) : Graduate School of Science, Osaka University
 キーワード : 超熱酸素分子線、Cu 合金表面、高分解能 X 線光電子分光

1. 概要 (Summary)

本研究では、Cu₃PdおよびCu₃Pt単結晶表面を用いて、超熱酸素分子線による極薄酸化膜形成過程の並進エネルギーならびに表面温度依存性を追跡し、これまで得ているCuおよびCu₃Au単結晶表面での結果と比較することで、異なる合金成分が酸化物生成に与える影響を詳細に検討することを目的とした。それにより極薄酸化膜形成過程への合金化の効果を解明する。

具体的には、Cu₃Pd (111)ならびに Cu₃Pt(111)表面に照射する酸素分子線のエネルギーと表面温度を変化させながら表面酸化がどのように進んでいるのかを放射光を用いた高分解能 X 線光電子分光法により明らかにし、比較する。これにより分子線により誘起されるプロセスと熱的なプロセスが、合金表面の酸化物生成過程(例えば亜酸化銅生成過程)と保護膜形成にどのような効果をもたらすのかを解明し、その酸化膜生成の違いを議論する。その上で太陽電池分野において重要な Cu 酸化物ナノ構造を、制御して構築することを試みる。このような Cu を含む合金の酸化に関する研究はナノエレクトロニクスや新規太陽電池の開発分野の発展にとって特に重要である。今回は、酸化メカニズムを理解する上で、これまでのデータの足りない部分を補完する実験と、酸化メカニズムのより詳細な理解のために Cu₃Pt(111)表面の酸化を調べた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は、日本原子力研究開発機構の軟X線ビームライン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。Cu₃Pt(111)およびCu₃Pd(111)表面は、Ar⁺イオンスパッタリングとアニーリングを繰り返すことにより清浄化した。X線光電子分光(XPS)および低速電子回折(LEED)を用いて、表面の清浄化の確認を行った。表面温度を300および500 Kに設定し、表

面垂直方向から並進エネルギー2 eV程度の超熱酸素分子線を照射した後、シンクロトン放射光を用い高分解能XPSにより各種光電子ピークを測定し酸化の程度を評価した。Cu₃Au(111)、Cu₃Pd(111)ならびにCu₃Pt(111)の酸化過程を比較することにより反応モデル案を構築した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

これまで測定したCu-Au合金における酸化物生成のデータと比較して酸化メカニズムのより詳細なモデルを構築するため、Cu₃Pd(111)ならびにCu₃Pt(111)に2 eV程度の超音速酸素分子線を照射して酸化し、その様子を調べ比較する実験を行った。Cu₃Pd(111) 酸化表面における Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} オージェスペクトル (図1)、Cu-2p および Pd-3d XPSスペクトルの解析から、表面ではCu が選択的に酸化され銅酸化物 CuO ならびに Cu₂O が高効率で生成することがわかった。また、Pd-3p/O-1s スペクトルのピークフィッティングの

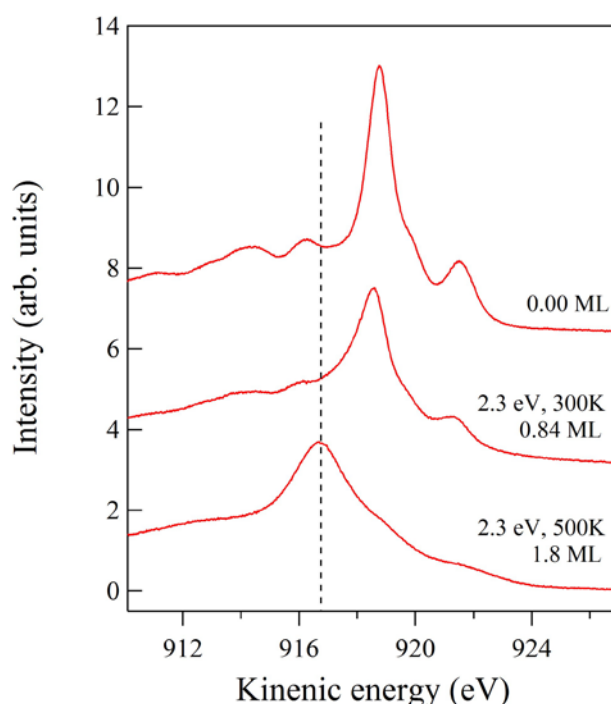


図1 酸化前後の Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} オージェスペクトル

結果から、表面温度300 K で酸化した表面においては熱力学的により安定な Cu_2O よりも CuO が優先的に生成することがわかった。一方、表面温度500 Kでは Cu_2O が優先的に生成した。 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ においても同様の解析を行った結果、表面温度300 Kでは CuO が優先的に生成することがわかった。これらの現象は $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ では観察されなかった。以上の結果から、合金表面の酸化過程において、合金の成分ならびに表面温度が、表面酸化物の形成に大きな影響を与えることがわかった。

4. その他・特記事項 (Others)

共同研究者 吉越章隆 (日本原子力研究開発機構)

塚田千恵 (日本原子力研究開発機構)

実験支援者 吉田光 (日本原子力研究開発機構)

科研費 (基盤 A、基盤 B) の支援を受けた。