

# 高輝度・高分解能放射光で見えてきた 表面化学反応ダイナミクス

—超音速 O<sub>2</sub> 分子線で誘起される表面酸化反応のその場光電子分光—

寺岡有殿<sup>1</sup>, 吉越章隆<sup>1</sup>, 盛谷浩右<sup>1</sup>, 高桑雄二<sup>2</sup>, 小川修一<sup>2</sup>  
石塚眞治<sup>3</sup>, 岡田美智雄<sup>4</sup>, 福山哲也<sup>4</sup>, 笠井俊夫<sup>4</sup>

<sup>1</sup>日本原子力研究所関西研究所放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県作用郡三日月町光都 1丁目 1-1

<sup>2</sup>東北大学多元物質科学研究所表面機能制御研究分野 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2丁目 1-1

<sup>3</sup>秋田工業高等専門学校物質工学科 〒011-8511 秋田県秋田市飯島文京町 1-1

<sup>4</sup>大阪大学大学院理学研究科化学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

**要旨** 気体分子が固体表面で化学反応を起こして吸着し、極薄膜が形成されたり生成物が脱離する過程では、表面温度とガス圧力が主な反応制御パラメータとなるが、入射分子の並進運動エネルギーがわずかに数 eV であってもポテンシャルエネルギー障壁を越えるか否かによって表面化学反応過程が大きく変化する。本稿では超音速 O<sub>2</sub> 分子線による Si (001), Cu (001)/(111)/(110), Ti(0001)単結晶表面の酸化における並進運動エネルギー効果が、高輝度・高分解能放射光を活用した光電子分光によるその場表面分析の立場から研究された例を紹介する。Si の高温酸化では、脱離する SiO 分子と表面光電子分光の同時計測により SiO 生成機構がより詳細にわかってきた。Cu の酸化では分子衝突により吸着酸素がサブサーフェイスに押し込まれる衝突誘起現象が見えた。Ti の酸化では物理吸着状態を経由した解離吸着によって室温でも酸化数の異なる Ti が平行して生成することが明らかとなった。

## 1. はじめに

化学反応とは原子・分子が互いに接近・遭遇して（反応系）、クーロン相互作用の結果として遷移状態を経て原子の組み換えが起こり、新しい原子・分子が離散する過程である（生成系）。現在に至るまでその反応機構を解明して反応過程を制御したいという原初的な欲求が多く、研究者の研究意欲の大きな部分を占めてきたに違いない。気相反応については交差分子線技術が開発されて化学反応ダイナミクスの研究が大いに発展した<sup>1)</sup>。その後も反応系の始状態と生成系の終状態を規定して反応断面積を求めようという“状態”から“状態”への化学（state-to-state chemistry）の研究がレーザー技術の発展・普及に伴って大きな展開を見せた<sup>2)</sup>。気相での分子衝突過程の解明が進展する一方で、固体表面で起こる原子・分子の衝突現象を理解しようという努力も実験・理論の両面から継続的に行われてきた<sup>3)</sup>。

固体表面と原子・分子との化学反応においては、入射する原子・分子の並進運動エネルギーや振動・回転エネルギーが反応過程に影響を与える。そのため、見方を変えればそれらは反応制御パラメータとして重要である。従来、表面化学反応ダイナミクスの研究は有名な King & Wells

の方法<sup>4)</sup>や反応性分子線散乱の手法<sup>5)</sup>を主に用いて行われてきた。すなわち、前者は入射分子線の表面吸着による真空度の変化の測定であり、後者は表面で散乱された原子・分子や脱離生成物の飛行時間測定や角度分布測定である。これらの実験により初期吸着確率、表面滞在時間、反応速度定数などが得られる。

表面で原子の組み換えが起こるような化学反応のダイナミクスを研究する場合、反応の前後で表面構造、化学組成、化学結合状態がどのように変化するかを知ることも、吸着・反応・脱離という一連の表面化学反応過程に与える原子・分子の運動エネルギーの効果を解明する上では非常に重要である。そのため、表面分析を“その場”で行うことが必要になる。しかし、全く意外なことに表面化学反応ダイナミクスの研究に表面分析の手法が用いられることは必ずしも当たり前前の状況にあるとは言い難い。

表面の化学組成や化学結合状態の分析には光電子分光法<sup>6)</sup>が非常に有効である。特に高輝度・高分解能放射光を活用した場合、光電子スペクトルを秒単位の短時間で測定することができる。そこで SPring-8 の BL23SU では、ビームライン建設当初から超音速分子線と光電子分光法を併用した表面化学研究専用の実験ステーション（SUR-EAC2000）が計画され、1999年から1年間のオフライン

調整を経て2000年1月からビームラインで表面化学反応ダイナミクスの研究に使用されている。この実験ステーションは原研の表面化学研究グループが考案・製作して主に使用しているが、ナノテクノロジー総合支援プロジェクト<sup>7)</sup>や協力研究制度<sup>8)</sup>を通じて原研以外の研究者にも広く門戸が開かれている。

放射光を活用して表面化学反応ダイナミクスの研究ができる設備は国内ではこの実験ステーションが唯一と思われる。海外ではイタリア Elettra の SuperESCA ビームライン<sup>9)</sup>と、ドイツのエランゲン大学から BESSYII<sup>10)</sup>に持ち込まれる可搬型の分子線光電子分光装置が知られている。

これまで原研では、室温での  $O_2/Si(001)$  表面反応系について、 $O_2$  分子の並進運動エネルギーが極薄酸化膜形成過程に影響を与えることに興味を持ち<sup>11)</sup>、 $O_2$  分子が解離吸着する反応過程のポテンシャルエネルギー障壁の実験的な検証を行ってきた<sup>12)</sup>。その結果、清浄な  $Si(001)$  表面を  $O_2$  ガスに曝す室温での酸化では、最表面に形成されている  $Si$  二量体のバックボンド（第一層  $Si$  と第二層  $Si$  の間の化学結合）まで酸化されるのに対して、最表面  $Si$  二量体のダングリングボンド（第一層  $Si$  の未結合手）が  $H$  と  $OH$  基で終端された水吸着  $Si(001)$  表面は  $O_2$  ガス雰囲気では容易に酸化されず、 $O_2$  分子が  $Si$  二量体のバックボンドで解離して酸素が挿入される反応過程と、第二層  $Si$ （サブサーフェイス）のバックボンドで直接的に酸化が起こる反応過程のポテンシャルエネルギー障壁を実験的に明らかにすることができた。さらに、 $Si(001)$  表面が  $O_2$  分子線ですべて酸化されていく様子を  $Si2p$  光電子スペクトルの実時間その場測定でリアルタイム観察することに成功し、0.5 nm までの極薄酸化膜形成過程における  $Si$  原子の各酸化数成分 ( $Si^{n+}$   $n: 1-4$ ) の時間発展を初めて明らかにすることができた<sup>13)</sup>。

本稿では、その後に行われた「 $Si(001)$  表面の高温酸化」、および、共同研究の中から「 $Cu$  酸化」と「 $Ti$  酸化」について、放射光を活用した表面化学反応ダイナミクスの研究成果を中心に紹介する。

## 2. 実験の装置と方法

### 2.1 実験装置の必要条件

固体表面での化学反応ダイナミクスを実時間その場放射光光電子分光法を用いて研究するためには、次の点に留意する必要がある。

- (1) 装置全体が超高真空であり、試料表面の清浄化とその保持ができること。
- (2) 分子線を放射光ビームラインに導入しても、ビームラインの超高真空が保持され、光学素子に悪影響を与えないこと。
- (3) 光電子分光法の他に表面構造も観察できる複合的な

表面分析機能を持つこと。

- (4) 挿入光源からの高輝度放射光と分子線を同時に試料表面に照射できること。

条件(1)は表面を取り扱う装置として、また、軟 X 線ビームラインに挿入する装置として必須の条件である。分子線を使用すると大量のガスが真空中に導入されるので、真空ポンプとしてはターボ分子ポンプが多用される。厳重に差動排気系を構成することで条件(2)を担保する。単結晶試料の表面を清浄化した後に化学組成に加えて周期的原子構造も確認できた方がよい。そのために X 線光電子分光 (x-ray photoemission spectroscopy: XPS), オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy: AES), 低エネルギー電子線回折 (low energy electron diffraction: LEED) などの複合表面分析機能が必要である。条件(4)が実現できれば“その場”で光電子分光測定ができるに止まらず、表面が時々刻々化学変化していく様子をリアルタイムで観察できるようになる。さらに、反応生成物が脱離する場合には、差動排気した質量分析器を用いることで実時間その場光電子分光と脱離生成物の質量分析を同時計測することも可能になる。SPring-8 の BL23SU では上記の機能を持つ表面化学実験ステーション (SUREAC2000) が実現されている。

### 2.2 BL23SU の概要

SPring-8 の BL23SU<sup>14)</sup>では挿入光源として可変偏光アンジュレータ (APPLE-2)<sup>15)</sup>が採用され、円偏光・直線偏光・楕円偏光を任意に選択できる。現在約0.25 Hz 周期の左右円偏光反転が可能である。このビームラインは蓄積リング棟実験ホールの表面化学実験ステーションと生物化学分光実験ステーションを貫通して RI 実験棟に引き込まれ、アクチノイド実験ステーションに至る。アクチノイド実験ステーションでは非密封ウラン化合物の光電子分光、および、磁気円二色性 (MCD) 実験等が行われている。分光光学系としては不等刻線間隔平面回折格子を用いた斜入射分光系が採用された<sup>16)</sup>。現在ではおおよそ330 eV から2000 eV の放射光を  $E/\Delta E: 10^4$  を上回るエネルギー分解能で単色化でき、 $10^{12}$  photon $\cdot$ s $^{-1}$  $\cdot$ 0.02% b.w. $^{-1}$  程度の光子フラックスが得られている。

SUREAC2000には、おおよそ縦1 mm $\times$ 横2 mm の平行放射光が導入される。前記の光子フラックスであれば10 eV 程度の測定範囲の  $Si2p$  光電子スペクトルを1 min 以内で十分な S/N 比で測定できる。S/N 比を少し犠牲にすれば10 s 程度でも測定できるため、 $Si$  表面の化学結合状態が酸化反応の進行によって時々刻々変化していく様子を実時間その場光電子分光観察することができる。 $Si2p$  準位と同程度の光イオン化断面積を持つ内殻準位であれば他の試料でも同様の測定が可能である。

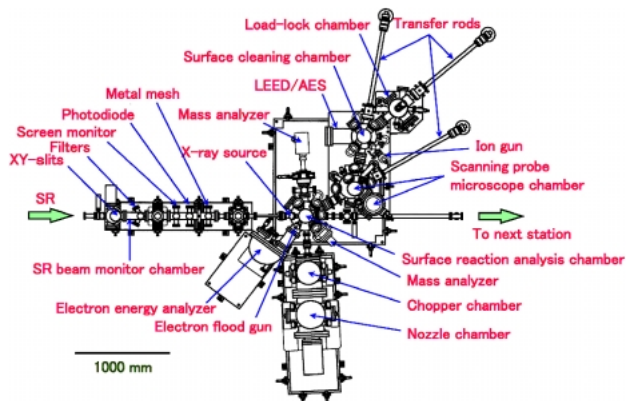


Fig. 1 A top view of the surface reaction analysis apparatus (SUREAC2000) installed at BL23SU in SPring-8.

### 2.3 SUREAC2000の概要

SUREAC2000<sup>17)</sup>の全体図を Fig. 1 に示す。この実験ステーションはSRビームモニタ室、表面反応分析室、SPM室 (scanning probe microscope)、表面クリーニング室、試料導入室、超音速分子線源の各超高真空チェンバから構成されている。また、半導体材料ガスの使用も考慮して、シリンダーキャビネット、ガスミキサー、除害装置、緊急保安装置が設置されている。SRビームモニタ室と表面反応分析室がビームラインの一部を構成している。SRビームモニタ室では放射光の成形 (XYスリット)、位置確認 (蛍光板)、強度調整 (フィルタ)、強度測定 (IRD社AXUV-100で絶対強度、金メッシュで相対強度) を行なう。表面反応分析室では単色放射光と超音速分子線を同時に試料に照射することができる。到達圧力は液体窒素トラップを用いた場合に  $5 \times 10^{-9}$  Pa である。分子線照射中には  $10^{-6}$  Pa 台から  $10^{-5}$  Pa 台になるが、ほとんどが He と Ar である。SRビームモニタ室に二重の差動排気機能を持たせてガスがビームラインに拡散するのを防いでいるために、分子線ノズル室から起算して6段目のビームライン側はほとんど真空悪化しない。表面反応分析室では電子エネルギー分析器 (Omicron EA125-5MCD) と質量分析器 (Balzers QMG421-C) を用いて実時間その場光電子分光と質量分析の同時計測も可能である。さらに、オフライン実験や装置関数の測定用に X線源 (Omicron DAR400: Al/Mg)、表面クリーニング用に Ar<sup>+</sup> スパッタイオン銃 (オメガトロン OMI-0045CKB)、帯電中和用に電子銃 (オメガトロン OME-0030N) を具備している。

SPM室にはOmicronのUHV-SPM (scanning probe microscope: SPM) が設置され、現在走査トンネル顕微鏡 (scanning tunnel microscope: STM) と原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) の立ち上げが進められている。表面クリーニング室では Ar<sup>+</sup> スパッタイオン銃 (オメガトロン OMI-0045CKB)、または、傍熱加熱を用いて試料表面を清浄化し、LEED/AES (Specs ErLEED150) で清浄面の確認ができる。

### 2.4 超音速分子線

電氣的に中性の原子・分子の並進運動エネルギーを数 eV の範囲で制御する技術として超音速分子線技術<sup>18)</sup>が知られている。数気圧のガスをその平均自由行程より大きな直径の小穴から真空中に噴出させることで超音速分子線が発生する。実際には直径0.1 mmのノズルオリフィスから数気圧のガスを数百 sccm 流す。ノズル室には2000 l/sの複合型ターボ分子ポンプを用いた。分子線はノズルから数 mm 下流に設置したスキマーの直径1 mmの穴を通して3段目の表面反応分析室に到る。2段目を1000 l/sの複合型ターボ分子ポンプで差動排気することでの3段目の真空度を  $10^{-6}$  Pa 台から  $10^{-5}$  Pa 台とした。ノズルオリフィスから吹き出たガスは断熱膨張するので、振動・回転エネルギーが極低温となり、速度分布も狭くなる。分子線の並進運動エネルギーはノズルの絶対温度に比例し、ガスの平均分子量に反比例するので、大きな並進運動エネルギーを得るためにはノズルを高温にし、且つ、軽いキャリアガスに重い試料ガスを極少量混合して平均分子量をできるだけ小さくすればよい。SUREAC2000ではノズルとヒーターを熱分解窒化ボロン (pyrolytic boron nitride: PBN) で製作して1400 Kでの安定動作を達成している。これによって He (99.5%) と O<sub>2</sub> (0.5%) の混合ガスを用いた場合、O<sub>2</sub>分子の並進運動エネルギーは計算上2.3 eVとなる。典型的には  $2 \times 10^{14}$  molecules $\cdot$ cm<sup>-2</sup> $\cdot$ s<sup>-1</sup>程度のフラックス密度が得られる。試料位置でのビームスポットは直径9 mmである。ノズル温度と O<sub>2</sub>/He/Arの混合比を変えることで O<sub>2</sub>分子の並進運動エネルギーを制御した。

## 3. Si(001)表面の酸化反応ダイナミクス

### 3.1 反応制御パラメータ

O<sub>2</sub>分子とSi(001)表面の反応では、酸化膜が形成されるか (パッシブ酸化)、エッチング (SiO分子の脱離) が進行するか (アクティブ酸化)、さらにはそれらの反応が共存するかは表面温度と O<sub>2</sub>ガスの圧力で決まる<sup>19)</sup>。パッシブ酸化では O<sub>2</sub>分子はランダムに解離吸着するため、酸素吸着曲線は概ね Langmuir型になる<sup>20)</sup>。一方アクティブ酸化は分子線散乱実験によれば二段階で進行する<sup>21)</sup>。すなわち、O<sub>2</sub>ガスが解離吸着した後、何らかの前駆体を經由して SiO分子が熱脱離する。パッシブ酸化とアクティブ酸化が共存する反応機構としては Engstromらによる DOS (dual oxide species) モデルが有名である<sup>22)</sup>。さらに、末光らは DOSモデルを自己触媒反応の速度式を用いて表現することで吸着曲線がほぼ再現できることを見出した<sup>23)</sup>。Si(001)酸化における統合反応モデルについては高桑の文献<sup>24)</sup>を参照されたい。原研では並進運動エネルギーを第三の反応制御パラメータと考えて以下の実験を行ってきた。

### 3.2 SiO 分子の脱離

高温のSi(001)清浄面に超音速<sup>18</sup>O<sub>2</sub>分子線を照射したときに脱離するSi<sup>18</sup>O分子の収率は著しく並進運動エネルギーによって変化する<sup>25)</sup>。次のような特徴がある。SiO脱離は概ね1000 K以上で急激に立ち上がり、一定となる。O<sub>2</sub>分子線を照射中にO1s光電子スペクトルを測定しても表面に酸素は検出されないことから、吸着したO原子は“たちどころに”SiO分子として脱離する。つまり約1000 K以上では完全なアクティブ酸化が起こり、 $2 \times 10^{14}$  molecules $\cdot$ cm<sup>-2</sup> $\cdot$ s<sup>-1</sup>程度のフラックス密度では供給律速となる。1000 K以上では分子線のフラックス密度で規格化したSiO脱離収率は並進運動エネルギーに依存して大きくなる。それは脱離の角度分布が変化するためではないかと推測している。900 K以下ではパッシブ酸化が起こるためにSiOは検出されない。900 Kから1000 Kの間では並進運動エネルギーが大きいほどSiO脱離収率は小さくなる。ここで重要なことは高温酸化においてもO<sub>2</sub>分子の並進運動エネルギーの影響が顕著に現れるという点である。

### 3.3 高温酸化での酸素吸着曲線

900 Kから1000 Kの間での表面反応ダイナミクスの典型的な例として、945 Kにおける酸素吸着曲線の並進運動エネルギー依存性を測定した<sup>26)</sup>。第一に、0.61 eVでは表面に酸素は検出されないことから、アクティブ酸化が起こることがわかる。一方、1.1 eV以上では並進運動エネルギーに関わらず概ねLangmuir型の吸着曲線を示した。これはパッシブ酸化が起こることを示している。中間的な0.91 eVでは明らかに非Langmuir型の吸着曲線となり、パッシブ酸化とアクティブ酸化が共存した。ここで重要なことはO<sub>2</sub>分子の並進運動エネルギーによってパッシブ酸化からアクティブ酸化までの反応様式を制御できるという点である。

### 3.4 Si2p 光電子スペクトルの実時間その場観察

よく知られているようにSi2p光電子ピークはSi原子の酸化数(Si<sup>n+</sup> n: 1-4)に応じた化学シフトを示すため、Si表面の酸化状態を解析するには都合がよい<sup>27)</sup>。そこでパッシブ酸化とアクティブ酸化が共存するときに、表面でどのような化学結合状態が形成されているかを明らかにするために、Si2p光電子スペクトルの実時間その場観察を行い、その並進運動エネルギー依存性を比較した<sup>25)</sup>。その結果、並進運動エネルギーが比較的小さい場合には、飽和状態でもサブオキサイド成分(Si<sup>n+</sup> n: 1-3)が主であるのに対して、並進運動エネルギーが大きくなるに従ってSiO<sub>2</sub>構造(Si<sup>4+</sup>)が形成されやすくなることがわかった。そのときSiO脱離収率が低下することを考慮すると、サブオキサイド構造からSiO脱離の前駆体が生成しやすいと考えられる。

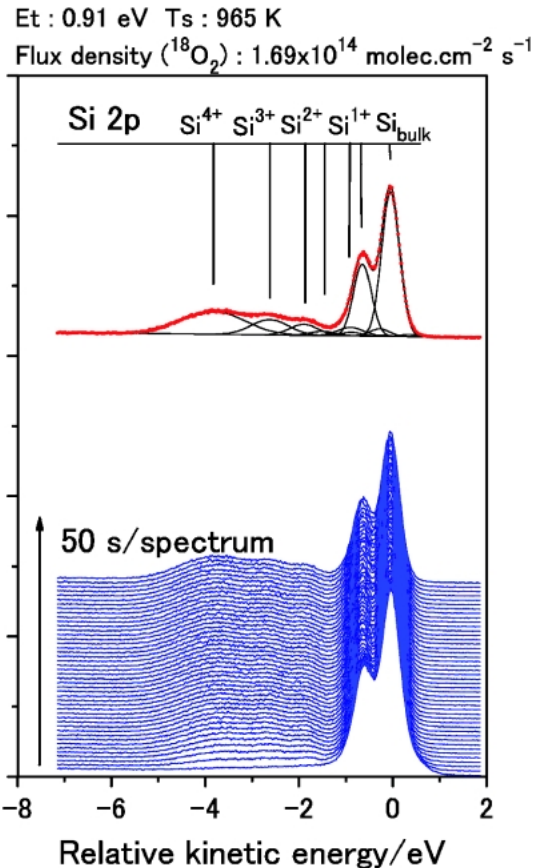


Fig. 2 Real-time in-situ Si2p photoemission spectra measured during oxidation of Si(001) surface. The surface temperature was 965 K. The translational kinetic energy of O<sub>2</sub> molecular beam was 0.91 eV. The flux density of the beam was  $1.69 \times 10^{14}$  molecules $\cdot$ cm<sup>-2</sup> $\cdot$ s<sup>-1</sup>. The peak deconvolution was also showed in the upper traces.

### 3.5 Siの各酸化数成分と酸化膜厚の時間発展

さらに詳細にSiO脱離とSi(001)表面酸化の関係性を調べるために、並進運動エネルギー0.91 eVにおいてSi2p光電子スペクトルの実時間その場観察とSiO脱離収率の同時計測を行った<sup>28)</sup>。得られた多くのSi2p光電子スペクトルをピーク分離して、各Si酸化数成分と酸化膜厚の時間発展を求め、SiO脱離収率の時間変化と比較した。表面温度965 K、並進運動エネルギー0.91 eVでの結果をFig. 2およびFig. 3に示す。SiO脱離収率はO<sub>2</sub>分子線の照射直後に最大となり、以後単調に減少した。酸化膜厚が0.22 nmでSiO脱離は止まる。この膜厚は酸化が最表面のSi二量体に止まることを表している。換言すると脱離するSiO分子に含まれるSi原子は最表面のSi原子であると考えられる。

Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>の時間発展の逆数をSiO脱離収率の減衰と比較してFig. 4に示す。Si<sup>2+</sup>の時間発展がSiOの減衰曲線とよい相関を示した。このことは最表面のSi二量体のSi原子がSi<sup>2+</sup>まで酸化されるとSiO分子が脱離しなくなることを意味している。二量体のSi原子がSi<sup>2+</sup>と

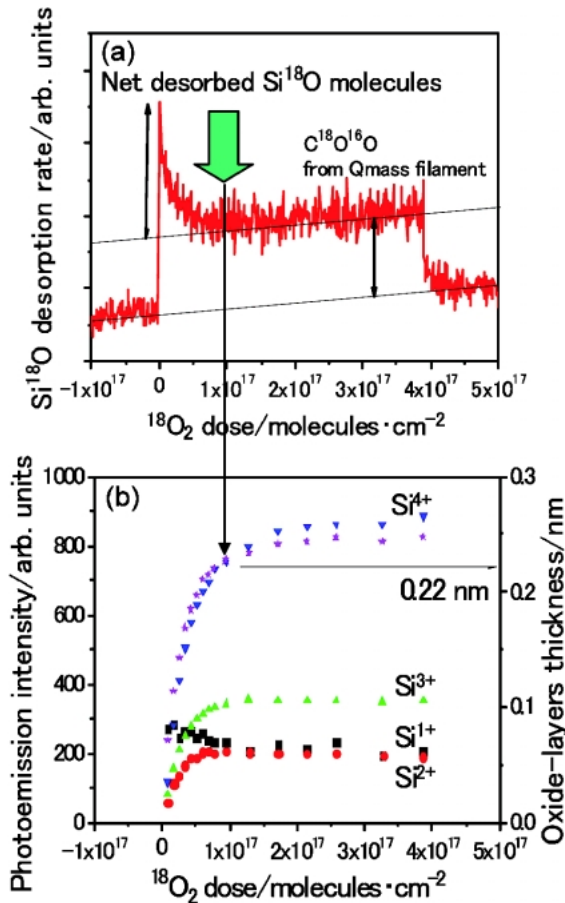


Fig. 3 Time evolution of SiO desorption rate (a) and  $\text{Si}^{n+}$  ( $n=1-4$ ) intensities (b) with oxide-layers thickness ( $\star$ ) derived from deconvolution of  $\text{Si}2p$  photoemission spectra shown in Fig. 2. The SiO desorption was disappeared at the oxide thickness of 0.22 nm.

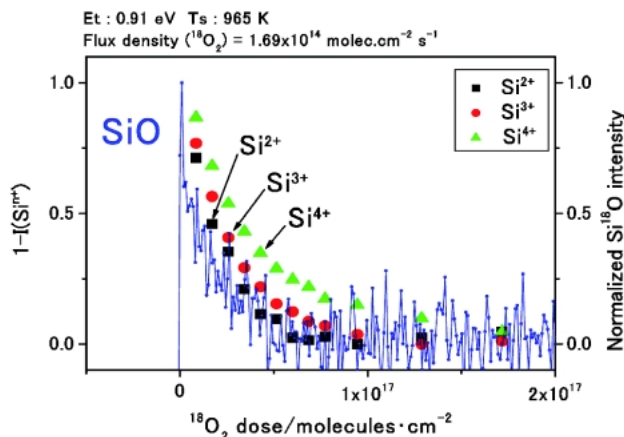


Fig. 4 Comparison of time evolutions of SiO desorption rate and  $\text{Si}^{n+}$  ( $n=2-4$ ) intensities. The  $\text{Si}^{n+}$  intensities were plotted as  $1-I(\text{Si}^{n+})$  for convenience. The variation of  $\text{Si}^{2+}$  suboxide corresponds to that of the SiO desorption rate.

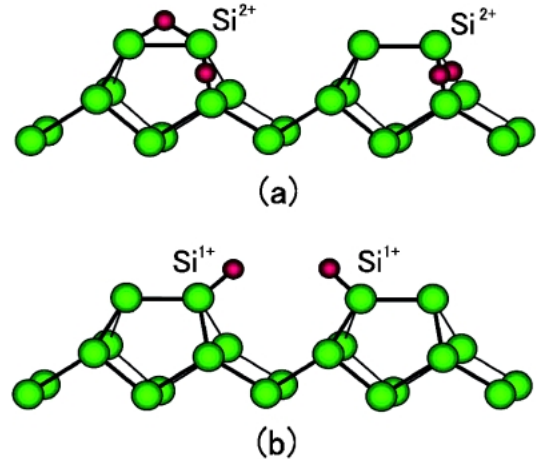


Fig. 5 Schematics of structural models for  $\text{Si}^{2+}$  suboxide (a) and for  $\text{Si}^{1+}$  suboxide as a precursor of desorbing SiO (b).

なるのは Fig. 5(a)のような酸化構造をとる場合である。Si二量体のバックボンドへはO原子がバリアレスで進入できるため<sup>29)</sup>, 並進運動エネルギーに関わり無く Fig. 5(a)のような酸化構造ができる。同様の傾向は並進運動エネルギー0.53 eVでの実験でも得られた。結局, SiO脱離の前駆体はSi二量体のSi原子が $\text{Si}^{1+}$ となる構造と推測される。それは Fig. 5(b)に示す構造と考えられる。この構造はO原子がブリッジ位置からバックボンド位置にバリアレスで移動するときの過渡的な構造である。内山らの計算<sup>30)</sup>によればブリッジサイトからTサイトへは0.94 eVの活性化障壁, バックボンドサイトからTサイトへは1.6 eVの活性化障壁であるが, Tサイトから脱離する場合の活性化障壁は2.8 eVであるので, 分子線散乱実験では決定できない律速段階はTサイトからの脱離過程と考えられる。

## 4. Cu 単結晶表面の酸化反応ダイナミクス

### 4.1 室温酸化の酸素吸着曲線

Cuは超LSIの配線材料として使用され, 真空材料として注目され, さらに亜酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )は半導体であるために太陽電池への応用も研究されている。従って, Cu表面の酸化初期過程を解明して制御することは, その産業利用にとって貴重な基礎的知見となる。本稿では, (001)面<sup>31,32)</sup>, (111)面<sup>33,34)</sup>, (110)面<sup>35)</sup>について室温での $\text{O}_2$ 分子の反応ダイナミクスに関してSUREAC2000で得られた知見を紹介する。

(001)面は0.5 ML (ML: monolayer)で飽和して( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $\text{R}45^\circ\text{-O}$ 構造, いわゆる $2\sqrt{2}$ 構造をとる<sup>31)</sup>。(111)面の場合には清浄化の方法によって異なるLEED像が報告されているが, SUREAC2000ではCu(001)-( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $\text{R}45^\circ\text{-O}$ 構造がゆがんだLEED像が観察された<sup>33)</sup>。(001)面に2.3 eVの $\text{O}_2$ 分子線を照射すると通常の

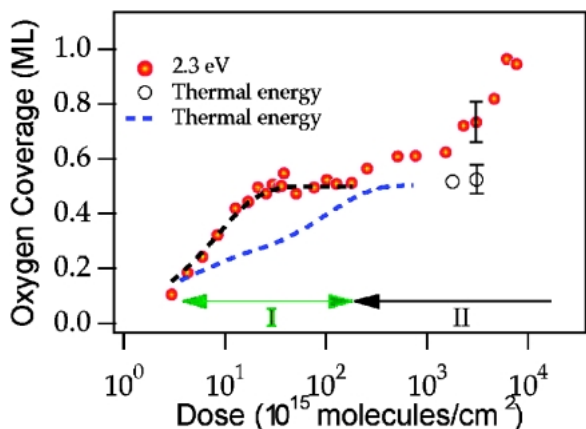


Fig. 6 Oxygen uptake curves at the Cu(001) surface at room temperature for O<sub>2</sub> adsorption with thermal energy (○ and ■) and for supersonic O<sub>2</sub> molecular beam adsorption with 2.3 eV translational kinetic energy (●). (after reference 31)

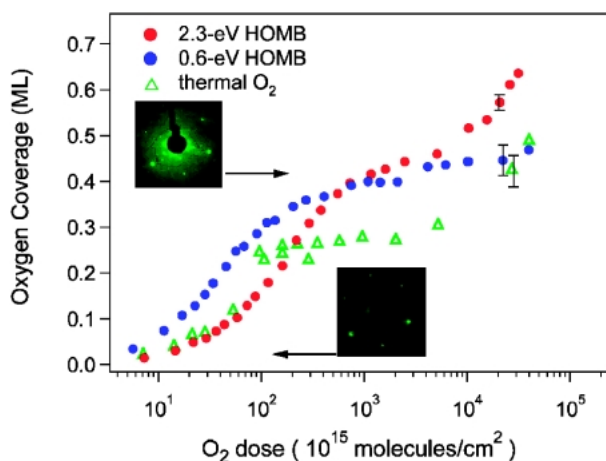


Fig. 7 Oxygen uptake curves at the Cu(111) surface at room temperature for O<sub>2</sub> adsorption with thermal energy (△) and for supersonic O<sub>2</sub> molecular beam adsorption with translational kinetic energy of 0.6 eV (●) and 2.3 eV (●). Insets are LEED images for the clean surface (lower) and 0.4 ML-oxidized surface (upper). (after reference 33)

ガス吸着に比較して酸化速度と飽和酸素量が増大した (Fig. 6)<sup>31</sup>。(111)面でも類似の傾向を示したが、並進運動エネルギー依存性は異なる (Fig. 7)<sup>33</sup>。すなわち、酸化の初期ではガス吸着と2.3 eVのO<sub>2</sub>分子線照射で同様の傾向を示すが、0.6 eVのO<sub>2</sub>分子線照射の方が初期に大きな酸化速度が得られた<sup>33</sup>。一方、(110)面では全く異なり、酸化の初期ではガス吸着が最も速い (Fig. 8)<sup>35</sup>。このように面方位によって吸着曲線の並進運動エネルギー依存性が大きく異なることが見出された。ここで、どの面方位にも共通していることは、2.3 eVのO<sub>2</sub>分子線照射によってガス吸着の飽和量を超えて酸素を最も多く表面に吸着させることができることである。吸着曲線の傾きからO<sub>2</sub>分子の吸着確率が酸素供給量にどのように依存するかがわかる。

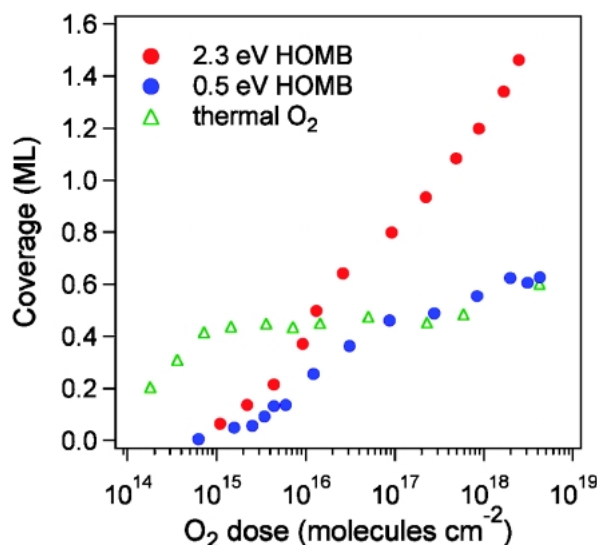


Fig. 8 Oxygen uptake curves at the Cu(110) surface at room temperature for O<sub>2</sub> adsorption with thermal energy (△) and for supersonic O<sub>2</sub> molecular beam adsorption with translational kinetic energy of 0.5 eV (●) and 2.3 eV (●). (after reference 35)

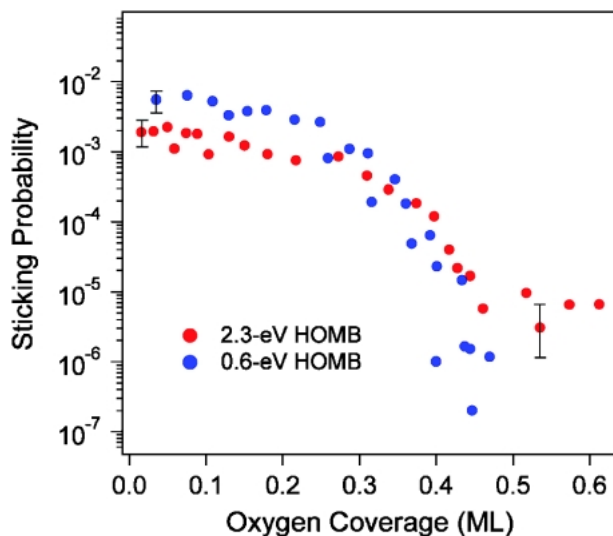
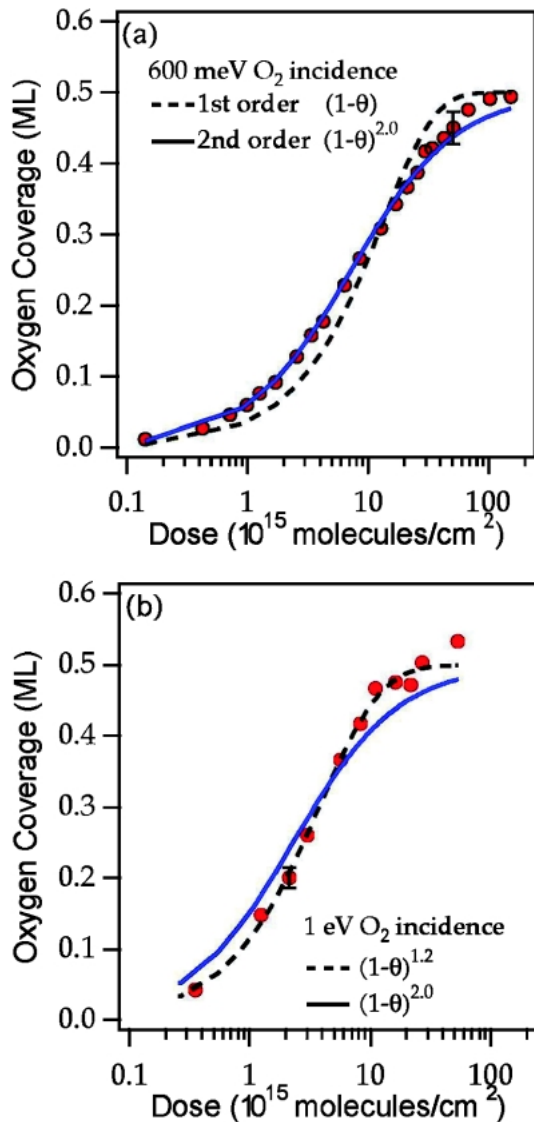


Fig. 9 O<sub>2</sub> sticking probability as a function of oxygen coverage on the Cu(111) surface at the O<sub>2</sub> translational kinetic energy of 0.6 eV (●) and 2.3 eV (●). (after reference 33)

Fig. 9に(111)面での吸着確率を示す<sup>33</sup>。0.6 eVでは0.4 ML~0.5 MLで飽和するために吸着確率は極めて小さく落ち込む。ところが、2.3 eVのO<sub>2</sub>分子線照射では10<sup>-5</sup>程度の吸着確率を保持するために表面酸素量は飽和せずに増加し続ける。この傾向は(001)面でも同様であった<sup>31</sup>。

#### 4.2 反応次数

(001)面の場合、Fig. 6で初期に酸化が進行する部分を領域Iとし、一旦酸化速度が減少したのちに再び増加する



**Fig. 10** Reaction order analysis in the initial oxidation stage (region I in Fig. 6) at the Cu(001) surface. Fitting of oxygen uptake curve at 0.6 eV (a) showed to be second order kinetics ( $n: 2.0$ ) and first order kinetics ( $n: 1.2$ ) for 2.3 eV (b). (after reference 32)

部分を領域Ⅱとする。領域Ⅰにおいて反応次数を評価した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 (a) は 0.6 eV で  $n: 2.0$ 、Fig. 10 (b) は 1.0 eV で  $n: 1.2$  であった<sup>32)</sup>。反応次数が 2.0 ということは  $O_2$  分子が解離して生じたふたつの O 原子が共に吸着してふたつの吸着サイトを占めることを意味している。一方、 $n$  が 1.2 ということは一回の衝突で一個の O 原子がひとつの反応サイトしか占有しない、すなわち、 $O_2$  分子が解離して生じたふたつの O 原子のうちで一方しか吸着しないということを表している。並進運動エネルギーが 0.6 eV と 1.0 eV の間に 2 原子吸着過程と 1 原子吸着過程の境界があることになる。ところで、 $O_2$  分子の解離エネルギーは 5.2 eV であり<sup>36)</sup>、O 原子の吸着エネルギーは 4.5 eV であるので<sup>37)</sup>、 $O_2$  分子が解離して一個の O 原子が

吸着する過程は 0.7 eV の吸熱反応になる。したがって 1 原子吸着の反応チャンネルが開けるためには少なくとも 0.7 eV の運動エネルギーが必要である。さらに乗り越えるべきポテンシャル障壁が存在する場合、それは 1.0 eV で 1 原子吸着過程に変化していることから推測して 0.3 eV 以下である。反応次数に関しては (111) 面でも類似の結果が得られた。0.6 eV では  $n: 2.0$ 、2.3 eV では  $n: 1.2$  であった<sup>33)</sup>。

#### 4.3 衝突誘起原子吸収過程

領域Ⅱでは飽和吸着面の化学的安定性が破れて酸素吸着量が増加する。 $O_2$  分子の並進運動エネルギーが大きいとき領域Ⅱではどのような現象が起きているのだろうか。(001) 面でガス吸着の飽和吸着量を越える 0.95 ML まで酸素を吸着させた表面を LEED 観察すると、 $2\sqrt{2}$  構造ではなく形状の散漫な  $c(2 \times 2)$  構造を示したことから、表面欠陥および周期構造の乱れが示唆される。同時に O1s 光電子ピークの形状に明確な変化が現れた。(001) 面での O1s 光電子スペクトルの被覆率依存性を Fig. 11 に示す<sup>31)</sup>。0.5 ML 程度までは単一のガウス関数でフィットできるが、それ以上の被覆率では非対称な形状である。この非対称なスペクトルは 529.5 eV と 530.1 eV の結合エネルギーを持つふたつの成分に分離することができる。529.5 eV の成分 (Peak 1) は 0.5 ML までの O 原子と同様に最表面に吸着している O 原子によると解釈している。低被覆率の場合に比べて高結合エネルギー側にシフトしているのは酸素被覆率の増加に伴って表面構造が  $1 \times 1$  構造から  $2\sqrt{2}$  構造に変化するためである。一方、530.1 eV の成分 (Peak 2) はサブサーフェイスに O 原子が入り込んだ亜酸化銅 ( $Cu_2O$ ) 構造に対応すると解釈している。このようにガス吸着の飽和量を越えた被覆率で O1s 光電子スペクトルがふたつの成分を持つことは (111) 面でも確認されている<sup>33-34)</sup>。

ではどのようにしてサブサーフェイスにまで O 原子が入り込むのであろうか。Ar<sup>+</sup> イオンスパッタリングによって予め故意に欠陥を導入した表面でも、また、清浄表面でも、2.3 eV の  $O_2$  分子線照射によって同じ吸着曲線が得られるので、飽和吸着量の増加は表面欠陥によるものではない。さらに、700 K でも吸着曲線は変わらないので O 原子の拡散の効果でもない。ところが、0.5 ML の吸着表面に 3 eV の Ar 原子線を照射したところ、529.5 eV の成分が減少して、逆に 530.1 eV の成分が増加した。これらの結果から、既に吸着している O 原子が並進運動エネルギーの大きな  $O_2$  分子の衝突によってサブサーフェイスに押し込まれる過程、すなわち、衝突誘起吸収過程 (collision-induced absorption process) が起こると解釈されている<sup>31)</sup>。

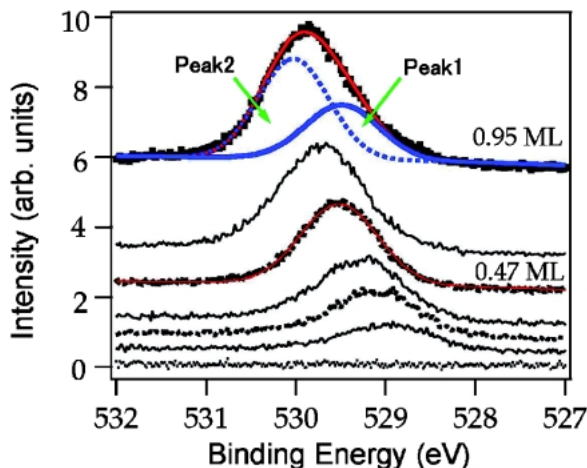


Fig. 11 Variation of O1s photoemission spectrum during oxidation of Cu(001) surface by 2.3 eV supersonic O<sub>2</sub> molecular beam at room temperature. (after reference 31)

## 5. Ti(0001)表面の酸化反応ダイナミクス

### 5.1 室温酸化過程の実時間その場光電子分光

Tiの極薄酸化膜は、光触媒、高誘電率ゲート酸化膜等の機能性材料として期待されている。Ti酸化膜の機能をさらに引き出すためには初期酸化過程を解明することが重要である。これまで、670 Kでの酸化膜形成過程について実時間その場光電子分光観察を行ってきた<sup>38-39)</sup>。また、室温のTi(0001)表面に超音速O<sub>2</sub>分子線を照射して、O1s光電子ピーク強度の時間変化から吸着確率の相対値を求め、その並進運動エネルギーや入射角依存性から解離吸着過程についても検討された<sup>40)</sup>。本稿ではその中から室温での反応ダイナミクスに絞って紹介する。

並進運動エネルギーが0.55 eVの超音速O<sub>2</sub>分子線を用いてTi(0001)表面を室温で酸化したときの典型的なO1s光電子スペクトルの時間発展をFig. 12に示す<sup>39)</sup>。スペクトルは三つの成分にピーク分離することができる。各成分毎の時間発展をFig. 13に示す。成分AとCは初期に同時に立ち上がることから二種類の化学吸着状態が反応の初期から存在することがわかる。また、成分Bは60 L (1 Langmuir = 1.33 × 10<sup>-4</sup> Pa·s)以降に顕著になることから、成分AとCに比べて酸化状態が進んだ、すなわち、酸化数の大きなTiに対応すると解釈されている。酸化の進行に伴ってTi2p光電子スペクトルが金属Tiから半導体TiO<sub>2</sub>へと変化することを考慮して、成分Cは酸化数が+2のTiO、成分Aは成分Cの減少後も増加することから酸化数が+3程度のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>など、成分Bは酸化数が最も大きな+4のTiO<sub>2</sub>構造に対応すると推定されている<sup>39)</sup>。

### 5.2 酸素吸着確率

酸素供給量がゼロの極限での吸着曲線の傾きが初期吸着確率に比例するので、吸着曲線から相対的な初期吸着確率

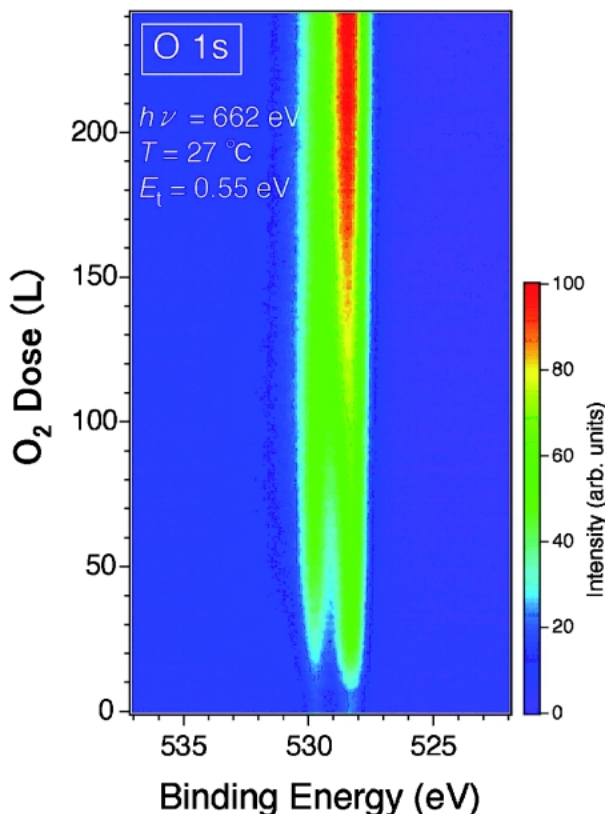


Fig. 12 Time evolution of O1s photoemission spectrum at the Ti(0001) surface during irradiation of supersonic O<sub>2</sub> molecular beam with 0.55 eV translational kinetic energy at room temperature. (after reference 39)

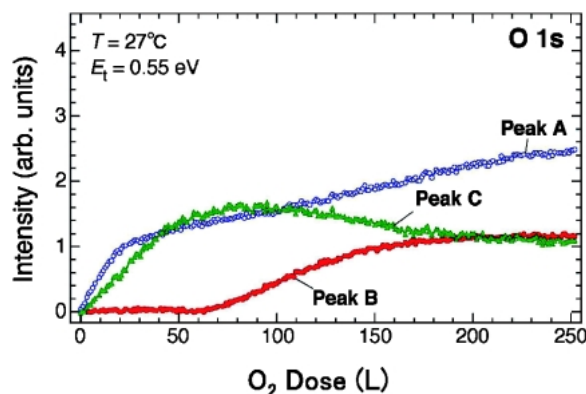


Fig. 13 Time evolutions of the three components (Peak A, Peak B, and Peak C) in the O1s photoemission spectrum during oxidation of Ti(0001) surface by 0.55 eV supersonic O<sub>2</sub> molecular beam at room temperature.

を求めることができる。Fig. 14に成分Aの初期吸着確率の並進運動エネルギー依存性を示す。初期吸着確率は0.03 eV(ガス吸着)の場合に最も大きく、並進運動エネルギーが大きくなるにしたがって急激に減少し、0.5 eVで極小を示した。このような減少傾向はこの反応系に特異なことではなくSi(001)表面でも見られる。Fig. 15に反応機構を



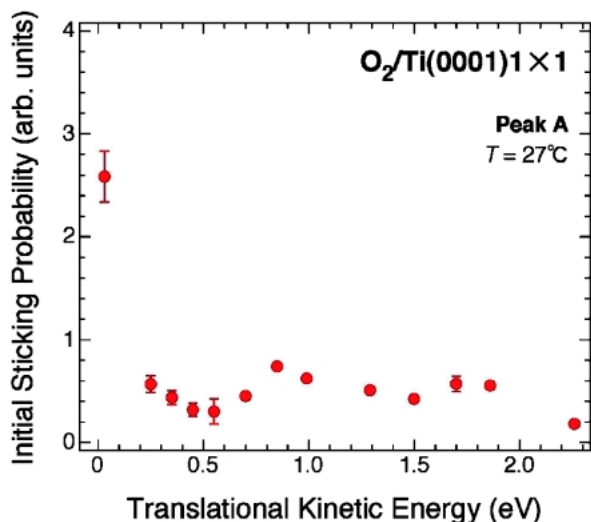


Fig. 14 Relative initial sticking probability for the peak A component in Fig. 13 as a function of translational kinetic energy of supersonic  $O_2$  molecular beam.

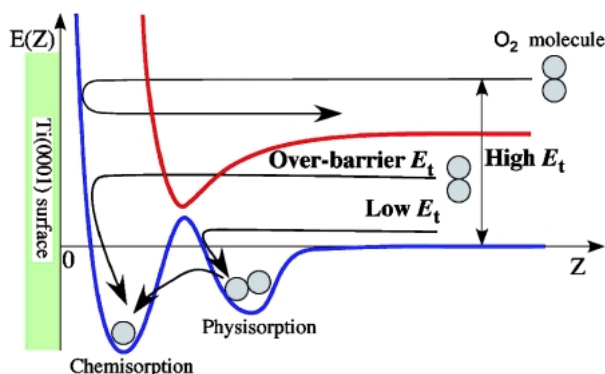


Fig. 15 Schematics of potential energy curves and motions of incident  $O_2$  molecules near the Ti(0001) surface.

模式的に示す。

並進運動エネルギーとともに初期吸着確率が減少する場合には、一般に、分子は物理吸着状態を経由して化学吸着すると解釈される。すなわち、 $O_2$ 分子は運動エネルギーを表面に散逸させ、van der Waals力によって物理吸着状態に一瞬トラップされている間に解離して化学吸着状態に至る。そうであれば吸着確率は並進運動エネルギーに依存しないはずである。実際に2.3 eVの $O_2$ 分子線の初期吸着確率には入射方向依存性が見られず、初期吸着確率は並進運動エネルギーの垂直方向成分ではなくその値そのもので決まることがわかっている (total energy scaling)<sup>40)</sup>。このことから「物理吸着状態を経由した解離吸着機構 (trapping-mediated dissociative adsorption)」が支持される。一方、0.5 eV以上では並進運動エネルギーに依存して初期吸着確率がわずかに増加する傾向を示しているが、これは直接的な解離吸着 (direct dissociative adsorption) が起こるためと解釈されている。すなわち、並進運動エネ

ルギーが大きくなると表面にトラップされにくくなる反面、物理吸着状態と化学吸着状態の間のポテンシャルエネルギー障壁を透過しやすくなるので徐々に吸着確率が大きくなる。ところが、それを超えるとポテンシャルの壁で散乱されるので再び吸着確率は小さくなる傾向を示す<sup>40)</sup>。そのため、2.3 eVでは直接的な解離吸着の寄与が小さく、初期吸着確率に入射方向依存性が見られなかったと考えられる。

## 6. 今後の課題と展望

放射光を用いて表面化学反応ダイナミクスの研究を行うための主要な要素技術は、①高輝度・高分解能放射光、②原子・分子ビーム源、③電子エネルギー分析器である。高輝度・高分解能放射光に関してはBL23SUの性能は相当満足できるものであるが、縦横共にユースポイントに集光するためのトロイダルミラーの準備を進めている。

原子・分子ビーム源として、現在超音速分子線源が用いられている。この装置は独自開発の高温ノズルを具備しているために類似の装置に比べて2倍以上の並進運動エネルギーを得ることができ、安定性も非常によく、ほぼ年間メンテナンスフリーである。さらに速度選別器を実装して超音速 $O_2$ 分子線の速い成分を選択すると、分子線方向に対して分子の回転面が平行に揃った $O_2$ 分子を選択できるので<sup>41)</sup>、試料表面と $O_2$ 分子の回転面の角度を規定した実験が可能になる。また、六極不均一電場に永久双極子モーメントを持った分子線、例えばNO分子線を通すとシュタルク効果によって分子の振動・回転準位を選択でき、さらに静電場を通して最終的に試料に衝突させる分子の向きを規定することができる<sup>42)</sup>。以上のように分子配向を制御した分子線を活用することによって表面立体化学反応ダイナミクスを研究する道が開かれる。

超音速分子線の並進運動エネルギーは高々10 eV以下である。そのため反応場は最表面からサブサーフェイス程度に限定される。これは得がたい特長であり、吸着過程や極薄膜形成過程の研究に貢献するが、さらに深い結晶中で化学反応を誘起しようとするときさらに高速の原子・分子線源が必要になる。原研では、数keVまでのイオンビームと、その電荷交換反応によって中性ビームを発生させることができる高速原子・分子線源を開発している<sup>43)</sup>。

電子エネルギー分析器を用いた光電子スペクトルの測定では、電圧挿引するために高輝度放射光をもってしてもスペクトル取得に数秒から数十秒を要する。一方、世の中では超多チャンネル電子検出器を用いた高速光電子分光システムが開発されている<sup>44)</sup>。我国でも64 ch電子検出器がアルバック・ファイ(株)によって開発された。元々米国ファイ社の電子エネルギー分析器に実装されて光電子回折の高速測定に用いられたが<sup>45)</sup>、Omicron社のEA125用に改造したものをBL23SUに導入した。擬似的に128 ch検出器と

して一括してデータ収集が可能であり、0.1 s 周期で連続データ取得できることは確認されている<sup>46)</sup>。現在はオフラインで試験中である。

新しい原子・分子線源の開発が進むと、SUREAC2000 で取り扱える原子・分子種、そのエネルギー範囲が増えるために、対象とする表面反応系や現象が格段に拡張される。さらに、ビームラインと電子エネルギー分析器の改良・開発によって進展する高速光電子分光法は表面化学反応ダイナミクスの研究を秒オーダーからサブ秒オーダーの時間領域へ進化させるだろう。

## 謝辞

表面化学反応ダイナミクスの研究が光電子分光法で可能になったのは全く高輝度・高分解能放射光の恩恵による。BL23SU での分光光学系の設計・立ち上げ・調整は斎藤祐児博士を中心に行われてきた。挿入光源 ID23 の制御・保守では JASRI の加速器部門、ビームライン・技術部門、理研の多大なご支援を受けている。Cu および Ti の酸化過程の研究は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けた。SUREAC2000 は馬場祐治博士、水木純一郎博士、下村理博士、大野英雄博士のご理解とご支援により製作され、SPRING-8 スタッフ諸氏の御協力もあって運用できていることを明記し、深く感謝いたします。

## 参考文献

- 高柳和夫：“電子・原子・分子の衝突”（培風館，1972）；井上鋒朋訳：“分子衝突と化学反応”（学会出版センター，1976）；小山慶太訳：“原子・分子の衝突”（共立出版，1981）；J. S. Chan, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男：“電離気体の原子・分子過程”（東京電機大学出版局，1982）；金子洋三郎：“化学のための原子衝突入門”（培風館，1999）。
- 日本化学会編：“レーザーと化学反応”，化学総説，No. 26（学会出版センター，1980）；土屋莊次編：“レーザー化学—分子の反応ダイナミクス入門—”（学会出版センター，1984）。
- M. P. D'Evelyn and R. J. Madix: Surf. Sci. Rep. **3**, 413 (1984); M. L. Yu and Lisa A. DeLouise: Surf. Sci. Rep. **19**, 285 (1994); G. R. Darling and S. Holloway: Rep. Prog. Phys. **58**, 1595 (1995); G. D. Billing: “*Dynamics of Molecule Surface Interactions*” (John Wiley & Sons, New York, 2000); D. P. Woodruff ed.: “*Surface Dynamics*” The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. II (Elsevier, Amsterdam, 2003); A. Gross: “*Theoretical Surface Science A Microscopic Perspective*” (Springer, Berlin, 2003)。
- D. A. King and M. G. Wells: Proc. R. Soc. London A, **339**, 245 (1974)。
- 松本吉泰：表面科学 **13**, 572 (1992)；楠勲：表面科学 **16**, 587 (1995)；正嶋宏祐，大橋浩彦：表面科学 **16**, 544 (1995)。
- 日本表面科学会編：“X線光電子分光”表面分析技術選書（丸善，1998）；S. Hüfner: “*Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*” (Springer, Berlin, 2003)。
- [http://www.spring8.or.jp/j/for\\_users/nano\\_tech/](http://www.spring8.or.jp/j/for_users/nano_tech/)
- <http://kikaku.tokai.jaeri.go.jp/ken-kyou/top1.html>
- A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova and G. Paolucci: Surf. Sci. Rep. **49**, 169 (2003)。
- R. Denecke, M. Kinne, C. M. Whelan and H.-P. Steinroock: Surf. Rev. and Lett. **9**, 797 (2002)。
- T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura, A. Namiki, H. Kamba and T. Suzaki: Phys. Rev. B, **41**, 11801 (1990); B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins: J. Chem. Phys. **110**, 11574 (1999)。
- 寺岡有殿，吉越章隆：応用物理 **71**, 1523 (2002)；寺岡有殿，吉越章隆：表面科学 **23**, 553 (2002)；寺岡有殿，吉越章隆：放射光 **15**, 27 (2002)；Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4253 (2002)。
- 吉越章隆，寺岡有殿：真空 **45**, 204 (2002)；A. Yoshigoe and Y. Teraoka: Surface and Interface Analysis **34**, 432 (2002)；A. Yoshigoe and Y. Teraoka: Appl. Surf. Sci. **190**, 60 (2002)。
- A. Yokoya, T. Sekiguchi, Y. Saitoh, T. Okane, T. Nakatani, T. Shimada, H. Kobayashi, M. Takao, Y. Teraoka, Y. Hayashi, S. Sasaki, Y. Miyahara, T. Harami and T. A. Sasaki: J. Synchrotron Rad. **5**, 10 (1998)；T. Nakatani, Y. Saitoh, Y. Teraoka, T. Okane and A. Yokoya: J. Synchrotron Rad. **5**, 536 (1998)。
- S. Sasaki, K. Kakuno, T. Takada, T. Shimada, K. Yanagida and Y. Miyahara: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **331**, 763 (1993)；S. Sasaki: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **347**, 83 (1994)。
- Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **474**, 253 (2001)。
- Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, Suppl. 38-1, 642 (1999)；Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci. **169-170**, 738 (2001)。
- 正嶋宏祐：“実験化学講座 分光Ⅲ”（日本化学会編，丸善，107，1999）；正嶋宏祐，篠原久典：分光研究 **39**, 187 (1990)；H. Pauly: “Atom, Molecule, and Cluster Beams I Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams”, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics 28 (Springer, Berlin, 2000)。
- T. Engel: Surf. Sci. Rep. **18**, 91 (1993)。
- Y. Takakuwa, F. Ishida and T. Kawawa: Appl. Surf. Sci. **216**, 133 (2003)；高桑雄二，石田史顕：表面科学 **22**, 483 (2001)。
- M. L. Yu and B. N. Eldridge: Phys. Rev. Lett. **58**, 1691 (1987)；U. Memmert and M. L. Yu: Surf. Sci. Lett. **245**, L185 (1991)；K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda and I. Kusunoki: Surf. Sci. **260**, 44 (1992)。
- J. R. Engstrom, D. J. Bonser, M. M. Nelson and T. Engel: Surf. Sci. **256**, 317 (1991)。
- M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi and N. Miyamoto: Phys. Rev. Lett. **82**, 2334 (1999)；M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi, Y. Takegawa and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci. **162**, 293 (2000)；末光眞希：表面科学 **23**, 95 (2002)。
- 高桑雄二，二瓶瑞久，堀江哲弘，宮本信雄：東北大学科学計測研究所報告 **47**, 29 (1999)；高桑雄二：表面科学 **23**, 536 (2002)。
- Y. Teraoka, A. Yoshigoe and K. Moritani: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4671 (2003)。
- Y. Teraoka, K. Moritani and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci. **216**, 8 (2003)。
- F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger: Phys. Rev. B, **38**, 6084 (1988)；H. W. Yeom and R. Uhrberg: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4460 (2000)；J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa and A. Toriumi: Phys. Rev. B, **63**,

- 205310 (2001); T. W. Pi, J. F. Wen, C. P. Ouyang, R. T. Wu and G. K. Wertheim: Surf. Sci. **478**, L333 (2001); Y. Yamashita, M. Nagao, S. Machida, K. Hamaguchi, F. Yasui, K. Mukai and J. Yoshinobu: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 389 (2001).
- 28) Y. Teraoka, A. Yoshigoe and K. Moritani: to be published.
- 29) K. Kato, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. **80**, 2000 (1998); K. Kato and T. Uda: Phys. Rev. B, **62**, 15978 (2000); 加藤弘一: 表面科学 **23**, 580 (2002); 宇田毅, 加藤弘一: 表面科学 **19**, 173 (1998).
- 30) T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura: Surf. Sci. **474**, 21 (2001).
- 31) M. Okada, K. Moritani, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe and Y. Teraoka: J. Chem. Phys. **119**, 6994 (2003).
- 32) M. Okada, K. Moritani, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Nakanishi, W. A. Dino, H. Kasai and T. Kasai: Chem. Phys. **301**, 315 (2004).
- 33) K. Moritani, M. Okada, S. Sato, S. Goto, T. Kasai, A. Yoshigoe and Y. Teraoka: J. Vac. Sci. Tech. A, **22**, 1625 (2004).
- 34) K. Moritani, M. Okada, T. Kasai, A. Yoshigoe and Y. Teraoka: Thin Solid Films **464-465**, 48 (2004).
- 35) K. Moritani, M. Okada, T. Fukuyama, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and T. Kasai: submitted to J. Chem. Phys.
- 36) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 37) B. Hammer, J. K. Norskov, in B. C. Gates and H. Knoezinger eds: "Impact of Surface Science on Catalysis" (Academic Press, New York, 71, 2000).
- 38) Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamauchi, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma: Appl. Surf. Sci. **216**, 395 (2003); Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **200**, 376 (2003); 高桑雄二, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 盛谷浩右, 小川修一, 水野善之, 頼田英機, 本間禎一: 真空 **47**, 457 (2003); 高桑雄二, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 水野善之, 頼田英機, 本間禎一: 表面科学 **24**, 500 (2003); 高桑雄二, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿: 化学工業 **54**, 687 (2003).
- 39) 高桑雄二, 小川修一, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿: 触媒 **47**, 352 (2005).
- 40) 小川修一, 高桑雄二, 石塚眞治, 水野善之, 頼田英機, 本間禎一, 寺岡有殿, 吉越章隆, 盛谷浩右, 鉢上隼介: JAERI-Tech 2004-046 (2004).
- 41) V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti and F. Pirani: Nature **371**, 399 (1994).
- 42) 盛谷浩右, 岡田美智雄, 後藤征士朗, 笠井俊夫: 真空 **46**, 692 (2003).
- 43) 鉢上隼介, 寺岡有殿: JAERI-Tech 2004-066 (2004); 鉢上隼介, 寺岡有殿: 真空 **48**, 343 (2005).
- 44) 南部 英: 放射光 **18**, 28 (2005).
- 45) 二瓶好正, 尾張真則, 石井秀司, 大森真二, 白木 將: 応用物理 **71**, 401 (2002); 白木將, 石井秀司, 二瓶好正: 表面科学 **22**, 827 (2001).
- 46) Y. Teraoka, D. Sakai, Y. Kita, H. Iwai, M. Taguchi and R. Oiwa: Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Practical Surface Analysis, 63 (2004).

## ● 著者紹介 ●

### 寺岡有殿

日本原子力研究所放射光科学研究センター表面化学研究グループ・サブリーダー

E-mail: yteraoka@spring8.or.jp

専門: 表面科学, 放射光科学

### 吉越章隆

日本原子力研究所放射光科学研究センター表面化学研究グループ・副主任研究員

E-mail: yoshigoe@spring8.or.jp

専門: 表面科学, 放射光利用研究

### 盛谷浩右

日本原子力研究所放射光科学研究センター表面化学研究グループ・博士研究員

E-mail: moritani@spring8.or.jp

専門: 表面化学

### 高桑雄二

東北大学多元物質科学研究所・助教授

E-mail: takakuwa@tagen.tohoku.ac.jp

専門: 表面物理学, 材料科学, 放射光科学

### 石塚眞治

秋田工業高等専門学校物質工学科・助教授

E-mail: ishiduka@ipc.akita-nct.ac.jp

専門: 表面化学

### 小川修一

東北大学大学院工学研究科機械電子工学専攻・博士後期課程 1 年

E-mail: ogasyu@mail.tagen.tohoku.ac.jp

専門: 表面科学

### 岡田美智雄

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (反応物理化学研究室)・助手

E-mail: okada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

専門: 表面物理化学

### 福山哲也

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (反応物理化学研究室)・博士後期課程 3 年

E-mail: fukuyama@chem.sci.osaka-u.ac.jp

専門: 表面化学

### 笠井俊夫

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (反応物理化学研究室)・教授

E-mail: tkasai@chem.sci.osaka-u.ac.jp

専門: 反応物理化学

# Surface chemical reaction dynamics illuminated by high brilliance and high energy-resolution synchrotron radiation

## —In-situ photoemission spectroscopy for surface oxidation induced by supersonic O<sub>2</sub> molecular beams—

Yuden TERAOKA<sup>1</sup>, Akitaka YOSHIGOE<sup>1</sup>, Kousuke MORITANI<sup>1</sup>,  
Yuji TAKAKUWA<sup>2</sup>, Shuichi OGAWA<sup>2</sup>, Shinji ISHIDZUKA<sup>3</sup>,  
Michio OKADA<sup>4</sup>, Tetsuya FUKUYAMA<sup>4</sup>, Toshio KASAI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Synchrotron Radiation Research Center, Kansai Research Establishment,  
Japan Atomic Energy Research Institute, 1-1 Kouto 1-chome, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

<sup>2</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,  
1-1 Katahira 2-chome, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

<sup>3</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Akita National College of Technology,  
1-1 Bunkyo-cho, Iijima, Akita, Akita 011-8511

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,  
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043

**Abstract** Surface temperature and gas pressure are major chemical reaction control parameters for adsorption of gas molecules at solid surfaces, followed by ultra-thin layers formation and products desorption. The chemical reaction processes at surfaces are strongly affected by translational kinetic energy of incident molecules if the incident energy exceeds a potential energy barrier. In this article, translational kinetic energy effects for Si(001), Cu(001)/(111)/(110) and Ti(0001) surface oxidation by supersonic O<sub>2</sub> molecular beams will be reviewed. The effects were studied from a stand point of in-situ surface analysis using photoemission spectroscopy with high brilliance and high energy-resolution synchrotron radiation. As for the Si oxidation at high temperature, desorption mechanisms of SiO molecules were clarified more concretely by applying simultaneous measurements of desorbed SiO molecules by a mass spectrometer and adsorbed oxygen at the Si(001) surface by photoemission spectroscopy. In the Cu oxidation, O atoms adsorbed at the Cu surface were moved into a subsurface by a collision-induced absorption mechanism. Concerning Ti oxidation, Ti atoms with different oxidation numbers were formed even at room temperature by dissociative adsorption of O<sub>2</sub> molecules via a trapping-mediated mechanism.

---