

2P057

Ru(0001)表面における吸着酸素の移動

(コベルコ科研¹, 原研², 京大院³)○高橋 真¹, 寺岡 有殿², 吉越 章隆², 有賀 哲也³

【序】遷移金属表面上における酸素分子の解離吸着および吸着酸素原子の挙動は基礎科学の観点から極めて興味深い。超音速分子線法は、分子に任意の並進運動エネルギーを与えること、またノズルを加熱することで高い振動励起準位にある分子の占有率を変えることが可能であることから、並進運動エネルギーと振動エネルギーをパラメータとした固体表面上における分子の吸着脱離過程に関する研究に用いられてきた。これまでに我々は超音速分子線を用いて Ru(0001)表面における酸素分子の運動エネルギーと振動エネルギーが解離吸着反応に与える効果を検討してきた¹。今回は酸素原子が飽和吸着した Ru(0001)表面において、高い運動エネルギーを有する酸素分子の衝突が吸着酸素の移動(拡散・凝集)に与える効果について検討した結果を報告する。

【実験】実験はすべて SPring-8 に設置されている日本原子力研究開発機構(JAEA)専用ビームライン BL23SU の表面化学実験ステーションで行った。BL23SU は超音速分子線発生装置が設置されている国内で唯一のビームラインである。酸素分子の並進運動エネルギーはキャリアガス(He、Ar)と酸素の混合比を変えることで、1.0, 2.2 eV に設定した。なお、振動エネルギーが解離吸着に与える効果を一定にするためノズル温度を 1400 K に設定した。清浄な Ru(0001)表面は Ar⁺スパッタ、アニール、酸素処理を繰り返し行うことで得た。表面の清浄性は LEED および XPS で確認を行っている。この表面に対して超高真空条件で O₂ を暴露し、p(2×1)構造の 0.5 monolayer (ML)の酸素吸着表面: Ru(0001)-0.5 ML を得た。超音速 O₂ 分子線を一定量ずつ Ru(0001)-0.5 ML 表面に照射後、O 1s と Ru 3d_{5/2} の高分解能 XPS を測定した。使用した放射光のエネルギーはそれぞれ 640、368 eV である。O 1s の面積強度の変化から O 被覆率を算出し、O 吸着曲線を求めた。また、酸素照射量に対する Ru 3d_{5/2} の Surface Core Level Shift 変化から吸着酸素原子の adlayer 成長過程を観察した。実験はすべて室温下で行った。

【結果と考察】Fig. 1 は Ru(0001)-0.5 ML 表面における Ru 3d_{5/2} 内殻準位スペクトルである。バックグラウンドは Shirley 法を用いて差し引いた後、Doniach – Sunjic 関数を用いて Ru 3d_{5/2} のピーク分離を行った。スペクトルは 3 つのピーク成分で構成されており、各成分をそれぞれ Bulk、S_i(2O)、S_i(3O)とした。ここで Bulk は表面 2 層目以降の Ru 原子、S_i(2O)と S_i(3O) はそれぞれ酸素原子が 2 個または 3 個結合した最表面 Ru 原子の成分と帰属した²。また、

Bulk 成分には酸素原子が1個結合した最表面 Ru 原子の成分 S₁(10)を含んでいる。吸着 O 原子が飽和するまでの O₂ 照射量は分子線の運動エネルギーにより異なっているが、どちらのエネルギーでも 0.64 ML 程度で飽和した。これまでの研究では 0.5 ML 表面での酸素分子の解離吸着は直接解離過程で進むことが示されている¹。この場合、高い運動エネルギーを持つ O₂ の方が早く飽和に達することが予想され、今回の実験結果も同様の傾向を示している。

Fig. 2 に酸素分子の照射量吸着量に対する Ru3d_{5/2} の各ピーク成分の強度比を示す。O₂ 分子照射量 1.0×10¹⁷ molecules cm⁻² 付近までの領域では、bulk 成分の強度比は減少傾向を示し、S₁(20)と S₁(30)の強度比は増加傾向を示している。その後、bulk の強度比は一定となり、S₁(20)は減少傾向に転じている。また、S₁(30)は単調に増加傾向を示している。各成分の強度比変化から S₁(20)強度比が折り返す付近までは(2×2)-3O が形成し、その後は(1×1)-O が部分的に形成すると考察した。また、O₂ 照射量が 1.0×10¹⁸ molecules cm⁻² 付近で酸素被覆率は飽和するが、飽和後も Ru3d_{5/2} の各ピーク成分の変化が継続している。被覆率が飽和した後の表面では吸着酸素原子の移動が起きており、(1×1)-O が形成する傾向が継続していることが示唆される。この傾向は照射する O₂ 分子の運動エネルギーが高い方が顕著であり、このことから吸着酸素の移動は飛来する O₂ 分子の衝突により誘起されていると考察した。すなわち衝突する O₂ 分子の運動エネルギーと吸着酸素原子の間でエネルギー交換が起きていると考えられる。

【引用文献】

1. S. Takahashi et al., Chem. Phys. Lett., 433 (2006) 58; Surf. Sci. 601 (2007) 3809.
2. S. Lizzit et al., Phys. Rev. B, 63, 205419

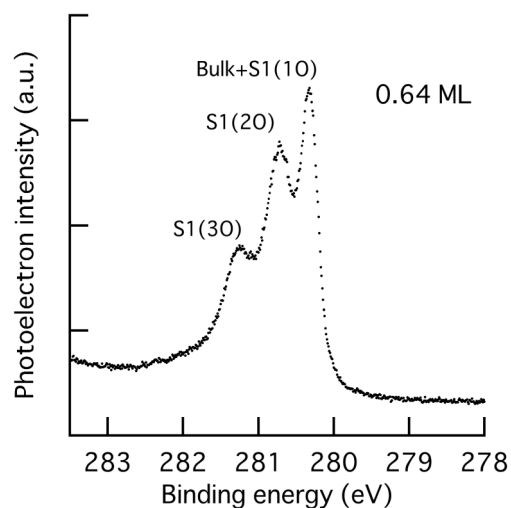


Fig. 1, Ru 3d_{5/2} core level spectrum of Ru(0001) surface with oxygen coverage of about 0.64 ML.

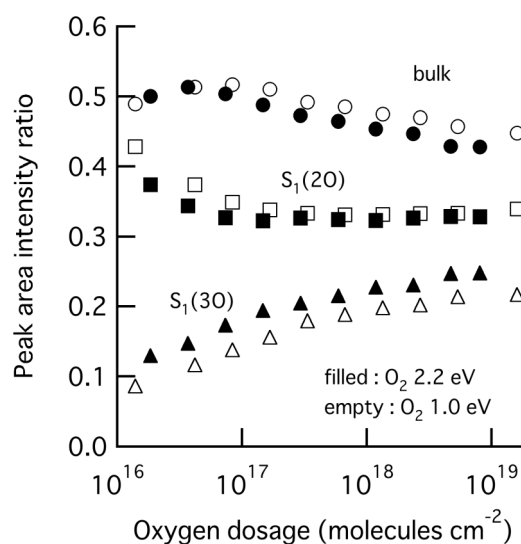


Fig. 2, Peak area intensity ratios of three surface components observed in Ru3d_{5/2} core level spectra as a function of O₂ dosage.