

平成 30 年 9 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286060

研究課題名(和文)酸素分子スピン・立体制御による表面酸化反応制御

研究課題名(英文)Surface oxidation reaction by spin- and alignment-controlled O₂ beam

研究代表者

倉橋 光紀(Kurahashi, Mitsunori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員

研究者番号：10354359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：単一スピン・回転状態選別酸素分子ビームは、スピン配向と分子軸方位を良く定義した表面酸化反応を可能にする。本ビームを用いた反応計測装置を前プロジェクトで開発したが、本計画では、吸着スピン効果、散乱および触媒酸化反応における分子配向効果を観測するための計測系を開発した。(1)吸着確率がNiの磁化に対するO₂分子スピン配向に依存する点、(2)HOPG, LiF表面でのO₂散乱角度分布がO₂分子配向に依存し、配向により表面凹凸の感じやすさが異なる点を基に理解できる点、(3)Pt(111)表面上でのCO酸化反応は、0.2eV以下の低エネルギー条件では表面平行分子によってのみ引き起こされる点を見いだした。

研究成果の概要(英文)：The single spin-rotational state-selected O₂ beam allows us to conduct spin- and alignment-controlled surface oxidation experiments. The equipments necessary for monitoring the spin effect in O₂ chemisorption, the alignment effects in O₂ scattering and catalytic oxidation reaction were developed in this project. (1)The O₂ chemisorption probability on a magnetized Ni surface was found to depend on the mutual spin orientation. (2)Clear alignment effects were found in the angular distribution of O₂ scattered from HOPG and LiF(100) surfaces. This can be understood based on the effective surface roughness, which depends on the O₂ geometry relative to the surface. (3)The CO oxidation reaction on Pt(111) was found to proceed only when O₂ axis is nearly parallel to the surface if the translational energy of O₂ is < 0.2 eV.

研究分野：薄膜表面・界面物性

キーワード：表面 酸素分子 立体効果 スピン

1. 研究開始当初の背景

表面への酸素分子吸着は、貴金属表面上の触媒反応、ゲート酸化膜作製、腐食等の第一ステップとして応用上重要であり、その反応メカニズム理解は表面科学分野における重要課題であり続けている。酸素吸着の動的過程、吸着が誘起する表面構造や電子状態変化は、プローブ顕微鏡、超音速分子線、光電子分光法等により詳しく議論されてきた。一方、酸素分子はスピンを持つ2原子分子であるため、反応機構の議論には、表面に対する分子軸方位とスピン状態の影響の考察が必要となる。分子軸方位は表面への吸着確率のみならず、吸着後の表面状態、さらに表面反応の生成物にも影響すると考えられる。また、表面に飛来する酸素分子のスピンは解離直前まで保持され、 O_2 吸着確率を下げる一因となることが理論予測されている。しかし、分子の立体配置やスピン配向が吸着過程に与える影響については、これらの量を制御する実験手法が無く、よく理解されていなかった。

一方、申請者は単一スピン・回転状態 $(J,M)=(2,2)$ を選別した酸素分子ビームの開発に成功し、表面に対する分子軸方位を定義した表面反応計測を実現した。そしてSi(100)表面、Al(111)表面への O_2 吸着確率が分子軸方位に強く依存することを前プロジェクトにおいて明らかにした。しかし、 O_2 分子軸方位が散乱 O_2 分子角度分布、触媒反応収率に与える影響、また O_2 分子スピン配向が吸着・散乱過程に与える影響については未解明であった。

2. 研究の目的

本研究では、状態選別酸素分子ビーム法を用い、 O_2 分子スピン効果の検出、入射 O_2 分子軸方位が散乱分子角度分布、触媒反応収率に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)表面反応スピン依存性計測系の開発

O_2 分子のスピン・回転状態 $(J,M)=(2,2)$ においては、 O_2 分子のスピンは磁場に対して平行方向を向く。従って表面と O_2 分子のスピン配向が吸着確率に与える影響を評価するには、試料位置に $(2,2)$ 状態の O_2 分子を断熱的に導き、磁化した強磁性体薄膜の多数スピンに対する O_2 スピン配向を磁場方向制御により平行/反平行と変化させたときの吸着確率をKing & Wells法により測定した。W(110)表面上に熱蒸着させた膜厚10nmのNi(111)薄膜を試料として用い、LEEDおよびAESにより清浄度、結晶性を確認した。

(2) O_2/He^* dual beam 源開発、六極磁子改良

変芯させた回転機構に O_2/He^* の2本のビーム源をマウントさせ、ノズルを切り替える機構を作製した。本機構により、一台の状態選

別ビーム生成装置によって、状態選別 O_2 ビームおよびスピン偏極 He^* ビームの双方の生成できる。両ビームの分析点は一致するので、状態選別 O_2 ビーム照射前後の表面状態を、スピン偏極準安定脱励起分光法(SPMDS)で解析する用途に使用できる。

長さ可変の六極磁子システムにより状態選別 O_2 ビームの並進エネルギーを調整してきた。前プロジェクトで使用した装置では可動段数が2段のみであり、エネルギー可変点数が4点と少ないため、点数を増やすため六極磁子全体を真空外に取り出し、構成を変更する必要があった。今回、可変ユニット段数を5段に増やし、0.05-0.35eVの範囲で数点エネルギーを調整できるようにした。

(3)散乱分子および触媒反応生成分子の計測

散乱測定を行うため、状態選別ビームラインに機械式チョッパーを設置した。また差動排気した四重極質量分析計(QMS)を入射角+散乱角 $=45^\circ$ の位置に取り付けた。QMSイオン源周囲には磁気シールドを設置し、試料位置での磁場制御がイオン化効率に影響しないようにした。duty比50%のchopperを用いて入射ビームに変調をかけ、QMS信号の同期成分をロックインアンプで検出し、散乱分子強度を計測できるようにした。また、触媒反応生成分子計測用QMSも分析室に設置し、 O_2 吸着確率と同時に触媒反応生成収率を観測できるようにした。

4. 研究成果

(1)Ni(111)表面への O_2 吸着スピン配向依存性の観測 [5,6]

図1に磁化したNi(111)薄膜表面への O_2 吸着実験を示す。W(110)上のNi(111)薄膜を面内容易磁化方向にパルス磁化させた。Ni薄膜多数スピン(SM)の向きは磁化と逆向きである。図1(a)に示すように、 $(2,2)$ 状態の O_2 スピンは磁場方向を向く。 O_2 とNi薄膜のスピンを向きを図1(b)のように反平行/平行と制御信号に従い磁場制御により変化させると、吸着確率は明瞭に変化し、反平行配置で高いことが示された。なお、Ni(111)表面の結晶対称性を考慮すると、これら2つの配置は立体配置的には等価である。同じ実験を非磁性W(110)表面に対して行っても、吸着確率に差異は見られない。従って、図1(b)で観測された吸着確率差はスピン由来と結論される。

図2は、スピン反平行配置と平行配置における O_2 吸着確率の並進エネルギー依存性を示す。スピン効果は並進エネルギー減少とともに増大し、熱エネルギー程度で40%にも達した。このことは、 O_2 分子のスピン状態が、熱酸化速度に多大な影響を与えていることを意味する。

表面酸化反応は、酸素分子が表面に接近し、表面原子と新たな化学結合を形成する過程である。従って反応確率がスピンに依存する要因は二つ考えられる。第一は、酸素分子と

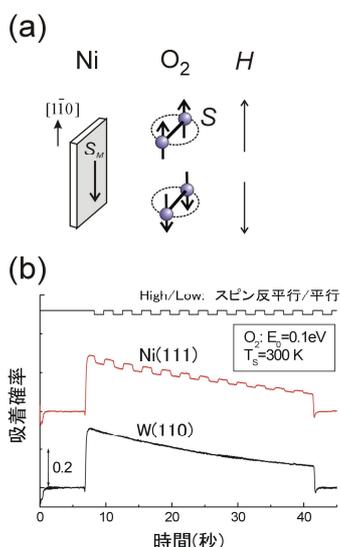


図 1. (a)磁場による酸素分子のスピンの配向制御。(b)測定した酸素吸着確率のスピンの依存性。

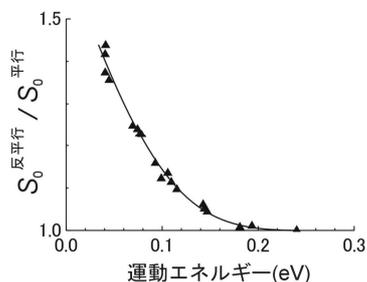


図 2. スピン反平行配置、平行配置で測定した Ni(111) 表面に対する酸素吸着確率の比。酸素分子の運動エネルギーが低い条件で強いスピンの依存性を示す。

表面の交換相互作用である。酸素分子はスピンを持つため、磁性表面に接近する O_2 分子のポテンシャルエネルギーは O_2 と表面のスピン配向に依存する。

第二は、電子遷移過程である。表面フェルミ面近傍の電子が O_2 分子 π^* 軌道に遷移することにより O_2 解離が引き起こされるが、 O_2 の π^* () 軌道は占有されているため、表面の下向きスピン電子しかこの過程に寄与できない。Ni 最表面フェルミ面では、Ni 薄膜の多数スピンとは逆向きのスピンを持つ電子の状態密度が高い。従って、第二の過程は、薄膜多数スピンと O_2 スピンが平行な場合に有利となるはずである。反平行配置で反応確率が高いことを示す本結果は、この電子遷移過程では説明できない。

交換エネルギーの効果がより重要であることを本研究は示すが、図 2 のように、スピン効果は並進エネルギー 40meV 程度以下の条件で特に顕著になる。これは吸着活性化障壁付近において、交換エネルギーはスピン反平行配置において 40meV 程度低いことを意味し

ている。反平行配置で交換エネルギーが低い原因については、現時点では不明であり、その解明は今後の課題である。

(2) Pt(111) 表面における CO 酸化反応収率の分子配列効果の観測

入射 O_2 分子の表面に対する立体配置が、表面での触媒酸化反応確率に与える影響を本技術により調べた。図 3 は ^{13}CO 吸着表面に O_2 [(J,M)=(2,2)] ビームを照射し、 $^{13}CO_2$ 収率をモニターしたものである。ビーム照射中に O_2 立体配置を制御信号 [図 3(a)] に従って helicopter/cartwheel 配置を切り替えながら測定した。 ^{13}CO は表面に定常的に供給しており (CO 分圧 $6 \times 10^{-8} \text{mbar}$)、定常状態での CO 被覆度は 0.37ML と見積もられる。 CO_2 収率および酸素吸着確率の立体配置依存性を図 3(b) に示すが、酸素吸着確率は CO 被覆面においても helicopter 配置で高く、このとき CO_2 収率も高いことを明らかにした。

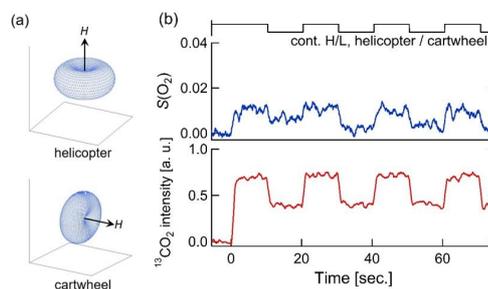


図 3. (a) O_2 分子立体配置と磁場による制御。(b) ^{13}CO 被覆 Pt(111) 表面への O_2 吸着確率(上)および $^{13}CO_2$ 生成収率。 ^{13}CO 分圧 $6 \times 10^{-8} \text{mbar}$ 、試料温度 330K、 O_2 運動エネルギー 0.09eV にて測定した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

H. Ueta and M. Kurahashi Steric effect in CO oxidation on Pt(111), J. Chem. Phys., 147, 194705 (2017) [査読有].

倉橋光紀、植田寛和、高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発と Pt(111) 表面への O_2 吸着への応用, J. Vac. Soc. Jpn(真空) 60, 307-312 (2017) [査読有]

H. Ueta and M. Kurahashi, Dynamics of O_2 Chemisorption on a Flat Platinum Surface Probed by an Alignment Controlled O_2 beam, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 4174-4177 (2017). [査読有]

倉橋光紀、酸素分子のスピン・回転状態制御と表面反応計測への応用, 固体物理 52 57-66 (2017). [査読有]

Mitsunori Kurahashi, Oxygen adsorption on surfaces studied by a spin- and alignment-controlled O₂ beam, Prog. Surf. Sci., 91, 29-55 (2016). [査読有]

M. Kurahashi, Y. Yamauchi, Spin Correlation in O₂ Chemisorption on Ni(111), Phys. Rev. Lett. 114, 016101(2015). [査読有]

倉橋光紀, Ni(111)表面への O₂ 吸着スピ
ン・立体効果: 量子状態選別酸素分子ビ
ームによる解析, J. Surf. Sci. Soc. Jpn (表
面科学), 36, 608-613 (2015). [査読有]

倉橋光紀, Si(100)表面への O₂ 吸着にお
ける立体効果, J. Vac. Soc. Jpn(真空), 58
13-19 (2015). [査読有]

倉橋光紀, 山内泰, 酸素分子の立体制御
とアルミニウム酸化動的過程の解明 (最近
の研究から), 日本物理学会誌, 69,
547-552 (2014). [査読有]

M. Kurahashi, Y. Yamauchi, J. Chem. Phys.,
Communication: Fully Alignment -Specified O₂
Chemisorption on Vicinal Si(100), J. Chem.
Phys., 140, 031102 (2014). [4 pages]

M. Kurahashi, Y. Yamauchi, Steric effect in O₂
sticking on Al(111): preference for parallel
geometry, Phys. Rev. Lett. 110, 246102 (2013)
(4 pages) [査読有]

[学会発表](計 20 件)

植田寛和, 倉橋光紀, Pt(111)表面への O₂
吸着: 状態選別 O₂ ビームによる解析, 第 64
回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ
横浜(神奈川県横浜市), 2017/ 3/14-17

植田寛和, 倉橋光紀, 高エネルギー状態選
別 O₂ 分子線による白金表面上での 酸素分
子吸着反応過程の解析, 第 36 回表面科学学
術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋
市), 2016/11/29- 12/01.

倉橋光紀, 量子状態選別 O₂ ビームによる
酸素吸着 スピン・立体効果の解析, マイクロ
ビームアナリシス第 141 委員会第 165 回研究
会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2016/
9/01-02. [依頼講演]

植田寛和, 倉橋光紀, 白金表面上における
CO 酸化反応の立体効果, 日本物理学会第 71
回年次大会, 東北学院大学(宮城県仙台市),
2016/ 3/19-22.

倉橋光紀, 近藤剛弘, LiF 表面における O₂
レインボー散乱の分子配列依存性, 日本物理

学会第 71 回年次大会, 東北学院大学(宮城県
仙台市), 2016/ 3/19-22.

M. Kurahashi, H. Ueta, Alignment
resolved O₂ chemisorption and CO
oxidation on Pt(111), Stereodynamics2016,
National Taiwan university(Taipei, 台湾),
2016/ 11/06-11.

倉橋光紀, スピンと配列を制御した酸素分
子ビーム生成と表面反応解析への応用, 2015
年真空・表面科学連合講演会, つくば国際会
議場(茨城県つくば市), 2015/12/01-03. [依
頼講演]

植田寛和, 倉橋光紀, 白金表面における立
体制御した酸素分子の吸着反応, 2015 年真
空・表面科学連合講演会, つくば国際会議場
(茨城県つくば市), 2015/12/01-03.

植田寛和, 倉橋光紀, Pt(111)表面上での酸
素吸着における立体効果, 日本物理学会
2015 年秋季大会, 関西大学(大阪府吹田市),
2015/ 9/16-19.

倉橋光紀, スピン・回転状態選別 O₂ 分子ビ
ームによる 酸素吸着・散乱過程の解析, 日本
物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学(大阪
府吹田市), 2015/ 9/16-19. [依頼講演]

M. Kurahashi, Oxygen chemisorption
and scattering studied with a single
spin-rotational state- selected O₂ beam,
Gordon research conference, Dynamics at
Surfaces, Salve Regina University
(Newport, USA), 2015/ 8/09-14.

倉橋光紀, 量子状態選別酸素分子ビームに
よる表面反応スピン・立体効果の解析, 2015
年度前期 物性研究所 短期研究会, 東大物
性研(千葉県柏市), 2015/ 6/24-26. [依頼講
演]

M. Kurahashi, Y. Yamauchi, Steric Effect
in O₂ Chemisorption on Al(111), the AVS
61st International Symposium, Baltimore
convention center (Baltimore, USA),
2014/11/09-14.

M. Kurahashi, Application of a state-
selected O₂ beam to the analysis of surface
reaction dynamics, The 7th International
Symposium on Surface Science, くにびき
メッセ(島根県松江市), 2014/11/02-06. [依頼
講演]

倉橋光紀, 量子状態選別酸素分子ビームに
よる表面反応スピン・立体効果の観測, 2014
年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北
海道大学(札幌市), 2014/ 9/17-20[依頼講演].

倉橋光紀, 矢田雅規, 山内泰, 吸着による
プリカーサー経由反応の促進: O₂/Si(100),
日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学(神
奈川県平塚市), 2014/ 3/27-30.

倉橋光紀, 山内泰, Ni/W(110)表面への
O₂ 吸着: スピン効果の観測, 日本物理学会
第 69 回年次大会, 東海大学(神奈川県平塚
市), 2014/ 3/27-30.

倉橋光紀, 立体制御酸素分子ビームによる
表面反応解析, ワークショップ「表面化学の
新展開」, 北海道大学(札幌市), 2014/ 2/28 -
3/01 [依頼講演].

M. Kurahashi, Production of an Aligned
O₂ beam and its Application to Surface
Reaction Analysis, The 23rd Annual
Meeting of MRS-J, 横浜市開港記念会館(神
奈川県横浜市), 2013/12/09-11. [依頼講演]

倉橋光紀, 酸素分子の立体配向制御と表面
反応計測への応用, 第 74 回応用物理学会秋
季学術講演会, 同志社大学(京都府京田辺
市), 2013/ 9/16-20. [依頼講演]

〔産業財産権〕

取得状況(計 2 件)

1. 名称: 永久磁石型多段六極磁子装置及び
六極磁子焦点距離可変方法
発明者: 倉橋光紀、山内泰
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
登録番号: 5765708
取得年月日: 2015 年 6 月 26 日
国内外の別: 国内

2. 名称: オゾンビーム発生装置
発明者: 山内泰, プラットアンドリュウ、倉
橋光紀
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
登録番号: 6061240
取得年月日: 2016 年 12 月 22 日
国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/KURAHASHI_Mit
sunori-j.html](http://samurai.nims.go.jp/KURAHASHI_Mitsunori-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

倉橋光紀 (KURAHASHI MITSUNORI)

物質・材料研究機構表面物性計測グループ

主席研究員

研究者番号: 10354359