

氏名	た な べ た だ お 田 邊 匡 生
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	赤外分光法による fcc-Fe 薄膜の化学吸着特性に関する研究
指導教官	東北大学教授 八田 有尹
論文審査委員	主査 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 須藤 建

論文内容要旨

超高真空中の単結晶基板に元素を分子線として供給することにより結晶学的に秩序のある薄膜構造を形成させる分子線エピタキシー(MBE)法においては、反射高速電子線回折(RHEED)によるその場構造解析が可能である。Feの常温相はbcc構造であるが、MBE法により室温のCu単結晶基板上にFeを堆積すると、高温相のfcc構造を有するFe薄膜が作製できる。このような非平衡状態にあるfcc-Fe薄膜の磁気特性については多くの研究がなされているが、化学吸着特性についてはほとんど知られていない。Cu中にFeを過飽和に固溶させて時効すると、fcc-Feの微粒子が析出することが知られているが、その化学的な特性については明らかにされてはいない。

そこで本研究では、MBE法を用いてCu単結晶基板上に作製したfcc-Fe薄膜の表面化学吸着特性を明らかにすることを目的とした。Cu単結晶の(100)、(111)および(110)の基板面に室温においてFeを堆積したときのFe薄膜成長様式および表面構造をRHEEDにより評価するとともに、Fe薄膜表面に吸着させたCOおよびFe(CO)₅の振動状態を高感度赤外反射分光法(IRRAS)により測定して薄膜構造との関連について検討した。その結果、Fe薄膜形成過程において生ずる表面のミクロな構造の違いが分子の吸着特性に強く反映されることが明らかとなった。

本論文はこれらの成果をまとめたものであり、全編6章よりなる。以下に各章の概要を述べる。

第1章 序論

本章では、これまでのfcc-Feに関する研究について概観し、本研究の意義および目的について述べている。本研究において吸着種としてCOおよびFe(CO)₅を用いたのは、COは分子構造が簡単なため、得られる結果の解釈が容易であるばかりでなく、Fe表面におけるCOの化学吸着はC₁化学、Fischer-Tropsch反応、製錬プロセスにおける還元反応など工業的に重要であるからである。またFe(CO)₅は、Feに対するCOの化学吸着と深く関連しているほか、熱・光CVD法によるFe薄膜作製のための原料ガスでもある。そのために、Fe(CO)₅のFe薄膜表面における吸着特性や光化学特性などの振る舞いを理解することは必要である。

第2章 MBE-IRRAS 超高真空システムの構築

本章では、本研究を遂行するために構築した MBE-IRRAS 超高真空システムについて記述している。図1はその概要であるが、このように薄膜作製装置と表面 IRRAS 装置が同じ超高真空系に組み込まれたシステムは他には存在しない。

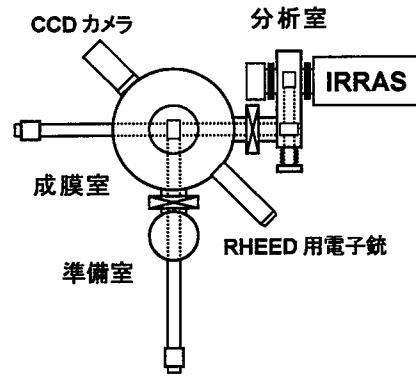


図1 MBE-IRRAS 超高真空システム

第3章 実験原理

本章では、本研究で用いた MBE、IRRAS および RHEED の原理と特長について述べた。

第4章と第5章では、MBE-IRRAS 超高真空システムを用いて得られた結果および考察、ならびに導かれた結論について述べた。以下はその概要である。

第4章 fcc-Fe 薄膜形成過程における CO の化学吸着特性

本章では、Cu 単結晶の(100)、(111)、(110)基板上に作製した Fe 薄膜の表面に CO を 90K において吸着させ、CO の振動状態と Fe 薄膜表面構造との関係について明らかにした。

Cu(100)基板上に成長させた Fe 薄膜の表面構造は、その堆積層数の増加により、fcc(100)から bcc(110)へと変化した。このような変化に対応して、表面に吸着した CO の IRRAS スペクトルにも変化が観測された。4ML までの Fe 薄膜は fct(face-centered tetragonal)の島状構造をとるが、5ML から 10ML においては

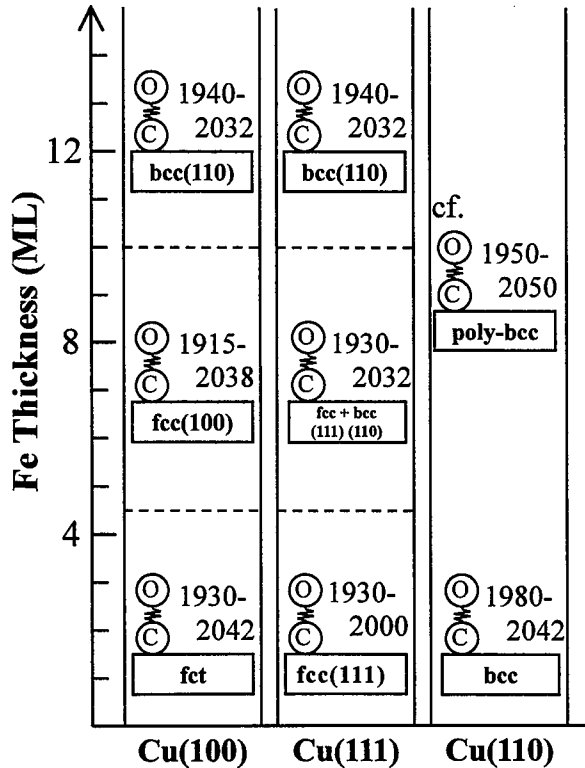


図2 Cu 単結晶上に成長した Fe 薄膜の構造と表面に吸着した CO の伸縮振動の波数 (単位: cm^{-1})

連続的な fcc(100)構造となることが明らかとなった。また、10ML 以上になると、bcc(110)構造となることが確認された。それぞれの薄膜表面において、CO はその吸着量の増加とともに、bridge サイトから on-top サイトへと移動した。飽和吸着した CO の伸縮振動の波数は、fct、fcc(100)および bcc(110)構造の表面において、それぞれ 2042 cm^{-1} 、 2038 cm^{-1} 、 2032 cm^{-1} であった。fcc-Fe(100)薄膜表面に吸着した CO の脱離温度は、bcc-Fe(110)薄膜表面と比較して 100 K ほど高く、CO の吸着結合力がより強いことが実証された。

Cu(111)基板上に作製した Fe 薄膜の表面構造も堆積層数に応じて変化することが、表面に吸着した CO の IRRAS 測定および RHEED 観察から明らかになった。4ML までの堆積では、fcc(111)の薄膜が島状に成長する。6ML から 10ML の堆積では、fcc(111)のほかに新たに bcc(110)構造の薄膜が形成された。10ML 以上になると、表面はほとんど bcc(110)構造となる。fcc-Fe(111)表面においては、CO は on-top サイトに吸着す

る。fcc(111)およびbcc(110)のFe薄膜表面に飽和吸着したCOの吸収ピークは、それぞれ 2000 cm^{-1} 、 2032 cm^{-1} に観測された。fcc-Fe(111)表面におけるCOの脱離温度は、基本低指数面をもつbcc-Fe表面と比較して100 K程度高いことがわかった。

Cu(110)基板上に堆積させたFe薄膜は、堆積層数によらず、多結晶となることが表面に吸着したCOのIRRASおよびRHEED測定から明らかになった。

図2に示したように、Fe薄膜は基板の結晶面や堆積層数により異なる構造を形成することがわかった。fcc-Fe薄膜は(110)面上では形成されないが、(111)面上では部分的に形成される。(100)面上ではfcc-Fe薄膜が成長するが、堆積層数が10 MLを超えると基板の影響が弱くなり、bcc構造となる。このように、Cu単結晶基板の低指数面上におけるそれぞれのFe薄膜の成長様式と表面におけるCOの吸着状態との関連性が明らかになった。

第5章 fcc-Fe薄膜表面における $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の吸着特性と光化学反応

本章では、fcc構造およびbcc構造を有するFe薄膜表面における $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の化学吸着および光化学反応について明らかにした。

90Kのfcc-Fe(100)薄膜、fcc-Fe(111)薄膜、バルクのbcc-Fe(110)、および多結晶bcc-Fe薄膜の表面に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を徐々に曝露したときの $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分子振動をIRRASにより測定した。fcc-Fe(100)およびfcc-Fe(111)薄膜表面において $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は分子状で吸着するのに対して、多結晶bcc-Fe薄膜表面では $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は分解して $\text{Fe}(\text{CO})_4$ として吸着する。バルクのbcc-Fe(110)結晶表面においては、分子状で吸着するものと分解して $\text{Fe}(\text{CO})_4$ として吸着するものが確認された。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ を約1L曝露して吸着させた表面に紫外光(254 nm)を照射すると、表面構造の違いによって光化学反応も異なることが明らかとなった。fcc-Fe(100)およびfcc-Fe(111)薄膜表面では、分子状で吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が $\text{Fe}(\text{CO})_4$ に分解するのに対して、多結晶bcc-Fe薄膜表面に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_4$ には変化が起ころなかった。バルクのbcc-Fe(110)結晶表面においては、分子状で吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は $\text{Fe}(\text{CO})_4$ に分解するが、分解して吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_4$ には変化がなかった。

以上の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の表面吸着状態および紫外光による分解挙動から、fcc-Fe(100)薄膜の表面はバルクのbcc-Fe(110)と比較して化学的活性が低いことがわかった。この結果は、fcc-Fe(100)あるいはfcc-Fe(111)薄膜表面に吸着したCOの脱離温度が、基本低指数面をもつbcc-Fe表面よりも高いことから妥当であると思われる。

第6章 総括

本章では、第5章までの結果をまとめて総括とした。Cu単結晶基板上に作製したFe薄膜の表面に吸着したCOおよび $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の振動状態をIRRASにより測定し、それらの吸着挙動の表面構造との関連を明らかにした。fcc構造をもつFe薄膜に関しては、これまでに構造や磁気的な特性について研究がなされているが、化学的な特性が本研究によって初めて明らかになった。

論文審査結果の要旨

分子線エピタクシー (MBE) 法は超高真空中の単結晶基板に元素を分子線として供給することによって結晶学的に秩序のある薄膜構造を形成させる方法である。本研究においては、MBE 法による Cu 単結晶基板上への鉄薄膜の堆積を行い、この過程において形成される薄膜構造を RHEED により解析するとともに、CO および鉄ペンタカルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) の化学吸着特性について明らかにしている。

第1章は序論である。

第2章では、本研究のために構築した MBE-高感度赤外反射分光システムについて述べている。

第3章においては、本研究で用いた MBE 法、高感度赤外反射分光法、RHEED の原理および特長について述べている。

第4章では、室温の Cu 単結晶 (100)、(111)、(110) 基板上に作製した Fe 薄膜表面に 90K において CO を吸着させ、CO の赤外吸収スペクトルと Fe 表面構造との関連性について明らかにしている。Cu (100) 基板上の4層までの堆積では fct (face-centered tetragonal) 構造が島状に形成され、その後10層程度までは連続的な fcc (100) 構造となり、それ以上では bcc (110) 構造へと変化する。Cu (111) 基板上では、最初に fcc (111) 構造が島状に形成され、その後6-10層までは fcc (111) のほかに bcc (110) 構造が新たに発現し、10層以上になると bcc (110) 構造が主体となる。Cu (110) 基板上では堆積層数によらず多結晶膜が形成された。このような成膜過程における膜構造変化に伴い CO の化学吸着挙動にも明確な変化が観測された。また、fcc-Fe 薄膜表面に飽和吸着した CO の熱脱離温度は bcc-Fe 薄膜と比較して100K高いことを明らかにしている。

第5章では、MBE 法により作製した fct-Fe (100) および fcc-Fe (100) 表面においては $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が 90K において分子状で吸着する一方、多結晶 bcc-Fe 薄膜表面では $\text{Fe}(\text{CO})_4$ として吸着すること、ならびに紫外線 (波長: 254nm) 照射により fct および fcc (100) 薄膜表面では $\text{Fe}(\text{CO})_4$ に分解するが、多結晶 bcc-Fe 薄膜表面では変化が生じないことを明らかにしている。

6章は総括である。

以上要するに、本研究では室温の Cu 単結晶基板上に熱平衡状態では存在しない fcc 構造の Fe 薄膜を MBE 法により作製し、その表面における吸着分子挙動を初めて明らかにしている。この成果は MBE 法による薄膜構造制御と新たな物性の発現をめざす研究の重要な指針となるものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。