

室温における γ -Fe 単結晶薄膜作成プロセスと表面化学特性

著者	和田山 智正
URL	http://hdl.handle.net/10097/41377

室温における γ -Fe単結晶薄膜作成プロセスと
表面化学特性

(11450280)

平成11～13年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(2))研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 和田山智正
(東北大学大学院 工学研究科 助教授)

東北大学図書



00031004570

附属図書館

はしがき

本報告書は科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)) による「室温における γ -Fe 単結晶薄膜作成プロセスと表面化学特性」の成果をまとめたものである。

Fe の常温相は周知のように bcc 構造(α -Fe)であるが、Cu(100)単結晶上には、基板と同じ fcc 構造を有する Fe(100)(γ -Fe)がエピタキシャル成長することが知られている。室温近傍において存在する γ -Fe 薄膜成長プロセスや得られた薄膜の諸特性を評価することは非常に興味深いが、その薄膜表面における分子の吸着特性のような化学特性に関する研究例は非常に少ない。そこで本研究では、超高真空中で分子線エピタキシ(MBE)法を用いて α -および γ -Fe 金属薄膜を作成し、作成プロセスが各々の表面構造とその表面上への一酸化炭素(CO)や鉄ペンタカルボニル(FeCO_5)の分子吸着特性とどのように関連するかを明らかにすることを目的とし研究を行った。その結果、 α -および γ -Fe 両表面における吸着特性や反応性に差が存在すること、また基板指数面の違いにより薄膜成長性に差が生じることなどの成果が得られたので報告する。

研究組織

研究代表者：和田山智正 (東北大学大学院工学研究科 助教授)

研究分担者：八田 有尹 (東北大学大学院工学研究科 教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 11 年度	6,900	0	6,900
平成 12 年度	2,800	0	2,800
平成 13 年度	2,800	0	2,800
総計	12,500	0	12,500

研究発表

- 1) T.Tanabe, Y.Suzuki, T.Wadayama and A.Hatta
Carbon monoxide adsorption on the ultrathin Fe film deposited on Cu(100)
(1999) Surface Sci. 427-428, (414-418).
- 2) T.Tanabe, T.Shibahara, R.Buckmaster, T.Ishibashi, T.Wadayama and A.Hatta,
Infrared spectral study of CO adsorption on molecular beam epitaxially grown
fcc iron films on Cu(100).
(2000) Surface Sci. 466, (1-10).
- 3) T.Tanabe, R.Buckmaster, T.Ishibashi, T.Wadayama, A.Hatta
Infrared reflection absorption spectral study for CO adsorption on molecular beam
epitaxially grown Fe films on Cu(111)
(2001) Surface Sci. 472, (1-8).
- 4) T.Tanabe, T.Kubo, T.Ishibashi, T.Wadayama, A.Hatta
IR study of Fe(CO)₅ decomposition on fcc- and bcc-Fe film surfaces
(2002) Vibrational Spectroscopy 投稿中
- 5) T.Wadayama, K.Kubo, A.Yamashita, T.Tanabe, A.Hatta
Carbon monoxide adsorption on 4 monolayer thick fcc-Fe films grown on
Cu(100):infrared reflection absorption and low energy electron diffraction studies
(2002) 投稿準備中

口頭発表

- 1) 田邊、森里、鈴木、和田山、八田
Fe 蒸着膜表面に吸着した CO の赤外吸収スペクトル
第 4 5 応用物理学関係連合講演会 平 1 0 年 3 月、東京工科大
- 2) T.Tanabe, Y.Suzuki, T.Wadayama and A.Hatta
Carbon monoxide adsorption on the ultrathin Fe film deposited on Cu(100)
9th International Conference Vibration at Surfaces, 1998, October, Hayama
- 3) T.Wadayama
In-situ IR observation of chemical processes of CVD thin films of Si-related
materials.
American Vacuum Society, International Symposium 1998, November, Baltimore
- 4) 和田山、田邊、八田
fcc-Feエピタキシャル薄膜上に吸着したCOの赤外スペクトル測定
金属学会1999春季大会、平成 1 1 年 3 月 東京工大

- 5) 田邊、和田山、八田
fcc-Feエピタキシャル薄膜表面における吸着COの赤外反射スペクトル
日本化学会第76春季年会、平成11年3月、神奈川大
- 6) 和田山、田邊、八田
fcc-Fe薄膜の表面化学特性
金属学会1999秋季大会、平成11年11月 金沢工大
- 7) 和田山、田邊、八田
Cu(111)基板上的Fe薄膜表面に吸着したCOの赤外スペクトル
金属学会2000春季大会、平成12年3月 横浜国大
- 8) 久保、和田山、八田
Cu(100)上にMBE成長したFe薄膜の低速電子線回折像と
吸着COの赤外スペクトル
金属学会2000秋季大会、平成12年9月 名古屋大
- 9) 和田山、久保、石橋、八田
島状Fe/Cu単結晶基板上における吸着COの振動
金属学会2001春季大会、平成13年3月 横浜国大
- 10) T.Wadayana, K.Kubo, T.Ishibashi, T.Tanabe, A.Hatta
Carbon monoxide exposure to molecular beam epitaxially grown
fcc-Fe films on Cu(100): infrared reflection absorption and low energy
diffraction study
13th International conference on crystal growth, 2001 August, Kyoto
- 11) T.Tanabe, K.Kubo, T.Ishibashi, T.Wadayana, A.Hatta
Decomposition behavior of Fe(CO)₅ on fcc and bcc Fe films:
an infrared reflection absorption study
13th International conference on crystal growth, 2001 August, Kyoto
- 12) 石橋、和田山、八田
fcc-Fe/Ni(100)薄膜表面に吸着したCOの赤外スペクトル
金属学会2001秋季大会、平成13年9月 九州産大

研究成果の概要

Fe の常温相は周知のように bcc 構造 (α -Fe) であるが、Cu 単結晶を基板とし Fe 薄膜を分子線エピタキシ (MBE) 法により堆積すると fcc 構造を有する γ -Fe 薄膜が常温で成長する。そこで本研究では、MBE 法により Cu(100) や (111) 基板上に fcc-Fe 薄膜を堆積し、その表面における一酸化炭素 (CO) や鉄ペンタカルボニル (FeCO_5) の吸着・脱離挙動を高感度反射赤外分光法により検討した。

実験は、超高真空チャンバー中で Ar^+ スパッタ・アニールを繰り返した Cu 単結晶基板上に Fe 薄膜を MBE 法により堆積した。Fe のエピタキシャル成長は高速反射電子線回折 (RHEED) 図形から確認し、堆積層数 (ML) は RHEED スポット輝度強度の時間変化より推定した。Fe 薄膜堆積後表面の清浄度並びに格子構造をオージェ電子分光法 (AES) および低速電子線回折 (LEED) 測定に基づいて評価した。得られた Fe 薄膜に対して CO を 90K で暴露し、その温度、並びに基板昇温時の高感度反射赤外スペクトルをフーリエ変換赤外分光器 (Mattoson; RS2) を用いて測定した。

(1) Cu(100) 基板上の fcc-Fe 薄膜成長と CO の吸着脱離特性

MBE 法により堆積層数を変化させた Cu(100) 基板上における fcc-Fe エピタキシャル薄膜および多結晶 bcc-Fe 薄膜に対して CO を飽和吸着させた場合の赤外スペクトルに基づき以下のことを推定した。

Cu(100) 基板上に成長させた鉄では、その堆積層数の増加により、薄膜表面の構造が 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 島状構造をとるが、5ML から 10ML においては連続的な fcc(100)構造となることが RHEED 観察により明らかとなった。10ML 以上になると、bcc(110)構造となることも確認された。それぞれの膜表面において 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 Fe 薄膜表面において、それぞれ 2042cm^{-1} 、 2038cm^{-1} 、 2032cm^{-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 の吸着合力がより強いことが実証された。これらは、薄膜の結晶構造の変化がその表面化学特性に大きく影響することを示した結果と考えられる。

LEED による CO 吸着構造に関する測定を行った。その結果、基板温度 90K で CO を導入すると Fe 薄膜表面吸着 CO は、Cu(100)清浄表面で見られるような $c(2\times 2)$ をとらずランダムに吸着するのに対して、室温導入時は $c(2\times 2)$ 構造が観測された。この $c(2\times 2)$ 構造が吸着 CO によるものかそれが解離した生成物によるものかは現状では不明である。

(2) Cu(111)基板上のfcc-Fe薄膜成長とCOの吸着脱離特性

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。すなわち、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る。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。RHEEDから推定されるFe表面構造の変化(fcc \rightarrow bcc)によく対応して飽和吸着時のCOの赤外バンド位置は 2000 cm^{-1} から 2032 cm^{-1} へと変化した。LEED測定結果からは吸着COが規則構造をとっていないことがわかった。また、fcc-Fe(111)表面におけるCOの脱離温度は、基本低指数面を持つbcc-Fe表面と比較して100 K程度高い。

(3) Cu(110)基板上のfcc-Fe薄膜成長とCOの吸着脱離特性

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。

(4) 低被覆Fe/Cu表面系へのCOの吸着脱離特性

Cu(100),(111)基板に加え(110)基板を対象として、MBE法によりごくわずか(0.3原子層厚程度)Feを堆積後の表面にCOを飽和吸着させた場合の赤外スペクトルに基づき以下のことが明らかとなった。

いずれのCu単結晶基板も0.3原子層厚のFeにより完全に覆われることはなく、従ってFeおよびCu両表面に吸着したCO振動バンドがIRRAS法により観測される。下地Cu基板に吸着したCOの伸縮振動バンドに注目すると、(111)基板では吸着COの振動数は 2073 cm^{-1} とその清浄表面における振動数とほとんど変化がなく、堆積Feの影響はないといえる。これに対して(100)基板では、吸着COの振動バンドはその清浄表面における値に近い 2089 cm^{-1} に加え 2104 cm^{-1} にも現れ、堆積したFeによる相互拡散の影響を受けたCu上に吸着したCOによるものと考えられる。このFeの影響を受けた吸着COバ

ンドは(110)基板ではさらに強く観測される。これらの結果は、堆積Feの存在状態が下地Cu単結晶表面構造や表面エネルギーと密接に関連していることを示唆している。

(5) fcc-Fe表面上への FeCO_5 の吸着特性

MBE法により6ML厚のfcc-Fe薄膜をCu(100)基板上に堆積後、鉄ペンタカルボニル(FeCO_5)を暴露した際の赤外反射スペクトルをbcc-Fe表面の場合と比較した。その結果、fcc-Fe(100)薄膜表面において Fe(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 Fe(CO)_5 は分解して Fe(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 Fe(CO)_4 として吸着するものが確認された。

Fe(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(100)薄膜表面では、分子状で吸着した Fe(CO)_5 が Fe(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 Fe(CO)_4 には変化が起こらなかった。バルクのbcc-Fe(110)結晶表面においては、分子状で吸着した Fe(CO)_5 は Fe(CO)_4 に分解するが、分解して吸着した Fe(CO)_4 には変化がなかった。

以上の Fe(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。このことは、fcc-Fe(100)あるいはfcc-Fe(111)薄膜表面に吸着したCOが、基本低指数面を持つbcc-Fe表面におけるよりも安定に存在することと一致している。

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。