



Title	低速電子回折・電子分光法による鉄の酸化過程に関する研究
Author(s)	堀口, 哲男
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33105
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	ほり 堀	ぐち 口	てつ 哲	お 男
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	5	5	17 号
学位授与の日付	昭和 57 年 2 月 3 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学 位 論 文 題 目	低速電子回析・電子分光法による鉄の酸化過程に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 堀	輝雄		
	教 授 中村	勝吾	教 授 中井	順吉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は低速電子回析(LEED) およびオージェ電子分光法 (AES) により単結晶鉄 (001) 面の酸化過程を研究した結果をまとめたもので 8 章からなっている。

第 1 章は序論であり、鉄表面に関する従来の研究を概観し、問題点を指摘するとともに、本研究の目的と意義とを明らかにしている。

第 2 章では、固体の清浄表面に対する各種表面解析法を比較検討し、LEED・AES 法を研究手段として採用した理由ならびにこの方法の原理、装置、測定方法等について述べている。

第 3 章では、LEED による表面格子常数の精密測定法、マイクロコンピュータの利用による AES 測定の高速、高精度化、および超高真空中における試料の急速冷却装置の開発等、本研究遂行のため考案された実験技術について説明を行っている。

第 4 章では、実験装置の詳細および試料の作成と表面清浄化過程について述べている。

第 5 章では鉄の酸化過程研究における連続的観測の重要性を指摘し、清浄表面の確認法、酸素被覆度の決定方法について述べた後、室温から 300℃ までの試料温度で行われた酸素吸着による LEED 像の変化の連続観察の結果を従来の非連続的観察結果と比較している。観察された LEED 像は従来見出されているものすべてを含むうえ、 α および β と呼ばれる新しい過度的構造をも含むことが見出されている。

第 6 章では、酸化の初期段階に対して行なわれた測定結果について論じている。すなわち、酸素によって最初に出現する構造は従来唱えられていた FeO ではなく、 $p(1 \times 1)-O$ なる吸着状態であることを示し、 α 相の構造や生成条件、およびその別構造への非可逆的転移、 $c(2 \times 2)-O$ 構造に

ついて論じている。

第7章では、鉄(001)面における酸化層の形成過程を実験結果に基づいて論じている。試料温度が560℃以下の場合、 Fe_3O_4 が、570℃以上の場合、 FeO が、それぞれ $p(1 \times 1)-\text{O}$ 構造と共存して形成されることや、 Fe_3O_4 と FeO とは温度によりほぼ可逆的に相転移を行うことが見出されている。また、実験結果を総合して $\text{Fe}(001)$ 面上の酸素の状態図を定性的ではあるが構成し、鉄の酸化過程に関する見解を述べている。

第8章は結論であって、研究結果の総括を行い、今後の課題について触れている。

論文の審査結果の要旨

鉄の酸化に関してはこれまで多くの研究がなされているが、酸化膜形成過程に対する見解は研究者間で必ずしも一致していない。その原因は活性の極めて強い鉄の清浄表面を再現性良く作ることと酸化を制御することの困難さに帰せられ、ここに“超高真空中で良く規定された清浄表面を作り、よく制御された方法で酸化させつつ構造と組成とを同時観測する”という研究方法の必然性が生ずる。この線に沿った鉄表面のLEED・AES法による研究はこれまで数例報告されているが、実験や解釈に不備の点があり、なお酸化過程の核心に迫り得る段階に至っていない。

本研究は鉄単結晶の(001)面に対して系統的に行われたLEED・AESによる研究の結果をまとめたもので、主な成果は次下の通りである。

- (1) 実験技術の面では、LEEDによる表面格子定数の測定精度を1桁向上させる方法を考案し、阻止電位法による電子分光にマイクロコンピュータを導入して観測時間を大幅に短縮している。これらは真空中で試料を急速冷却させる試料保持器の開発とともに表面研究に大きな寄与をなすものである。
- (2) 清浄化過程において $c(2 \times 2)^*-\text{S}$ と呼ばれるSによる安定な超格子が発生することを見出している。
- (3) 酸化の初期段階において、 $p(1 \times 1)-\text{O}$ と呼ばれるべきOの化学吸着状態が作られることを確認している。

この構造は従来 $\text{FeO}(001)$ 面と考えられていたもので、この発見は鉄の酸化機構の理解に重要な一石を投じたと云える。

- (4) 酸化膜の形成は試料温度により異なり、200℃以下では明確な構造が認められないが、200℃～400℃では過渡的な構造を経て Fe_3O_4 がエピタキシャル成長し、 $p(1 \times 1)-\text{O}$ と共存する。400℃～560℃では直接この状態が出現し、570℃以上では FeO が $p(1 \times 1)-\text{O}$ と共存した状態でエピタキシャル成長することを見出している。

以上の如く、本研究で明らかになった低酸素分圧下での酸化過程の知見は高純度鉄の電子材料としての可能性に示唆を与えると同時に、鉄の酸化に対して新らしい知見を加えており、材料工学に寄与

する所大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。