

(様式第5号)

## 軟 X 線吸収分光および光電子分光による鉄系炭化物薄膜の 化学状態観察

### Chemical state analysis of Fe-C binary alloy by X-ray absorption spectroscopy and Photoelectron spectroscopy

西堀 麻衣子, 二宮 翔  
M. Nishibori, K. Ninomiya

九州大学大学院総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

SiC(0001)基板上に形成した炭化物の C-K NEXAFS スペクトルを計測し、標準試料としての利用可能性を検討した。多くの試料で酸化物が形成されており、炭化物単層薄膜を得るのは困難であった。

#### (English)

C-K NEXAFS spectra of carbides formed on a SiC (0001) substrate were measured, and the availability as a standard sample was investigated. The iron oxide was formed in almost all of samples, and it was difficult to obtain a thin film composed of carbide single layer.

#### 2. 背景と目的

材料やエネルギーの高効率利用は、自動車産業における重要な課題である。特に、自動車の燃費向上に直結する車体の軽量化には、易加工性と強度が両立した鋼板の開発が鍵となる。加工性に優れた低炭素鋼は、80 °C 以下での時効熱処理により炭素濃化領域（炭素クラスタ）が生じ、著しく硬化することが報告されている[1,2]。これは、従来の析出強化では説明できない強化機構であり、現状の炭素鋼は機械特性を最大まで引き出せていないことを示唆している。しかしながら、この炭素クラスタの構造や形態が明らかとなっておらず、その強化機構は未だ不明である。

これまでに申請者らは、0.045 wt%炭素を含む低炭素鋼を作製し、50 °C オイルバス中で熱処理時間を制御した低炭素鋼に対し C-K NEXAFS 測定を実施している。生スペクトルでは変化を比較することが困難であったためスペクトル形状の類似性を示す相関係数を求めた結果、相関係数はビッカース硬度と連動して変化することが明らかとなった。そこで差分スペクトル解析を行ったところ、炭素クラスタ形成前において、吸収端近傍での特異的な吸収強度の変化を見出した。第一原理計算に基づくスペクトルシミュレーションの結果、この吸収強度変化は炭素が空孔にトラップされた状態を示すことがわかった。スペクトルシミュレーションの第一歩として正しい計算条件の選定が不可欠であり、そのためには、既知構造をもつ標準試料に対する測定結果とシミュレーションスペクトルを比較する必要がある。しかしながら、鉄系炭化物は準安定相であるため単相の合成が難しく、標準試料および標準スペクトルを得るには至っていない。

そこで我々は、鉄炭化物標準試料として、SiC(0001)基板上での鉄薄膜の合成を試みた。これまでに合成した鉄薄膜に対しLEEDおよびAES測定を実施した結果、基板上に $\epsilon$ 炭化物が形成されたことを示唆する結果を得ている。本課題では、基板上に形成された炭化物のC-K NEXAFSスペクトルを計測し、標準試料としての利用可能性を検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験に用いた装置の概要をFig. 1に示す。真空蒸着法を用いてFeをSiC基盤上に蒸着させながら炭素源 (COあるいはC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) を導入することで炭化物薄膜の作製を試みた。なお、反応温度は250 °Cとした。膜厚はQCMを用いてモニタリングし、作製後の薄膜表面をそのままXPS (Mg K $\alpha$ 線) により評価した。大気曝露による試料表面の酸化を防ぐため、作製後の薄膜表面にAuを蒸着した。Au蒸着を施した試料に対し、BL12においてC-K、O-K、Fe-L NEXAFS測定を実施した。

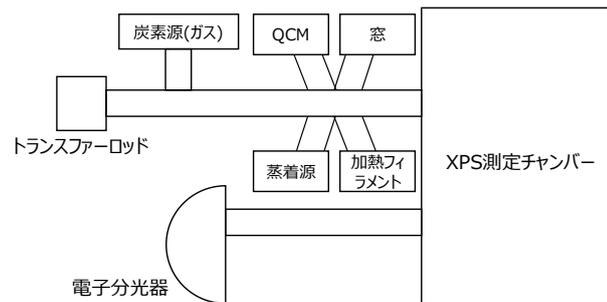


Fig. 1 薄膜作製・XPS 測定装置の概要

### 4. 実験結果と考察

Fig. 2 に、薄膜試料から得られた Fe-L NEXAFS スペクトルを示す。Fe-L NEXAFS スペクトル中のホワイトラインは、すべて t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> 分裂が生じていることがわかる。bcc-Fe 中の Fe は Oh 点群の対称性を有している。最近接 Fe は <111>方向にあるため、t<sub>2g</sub> の方が e<sub>g</sub> よりもエネルギー的に安定である。そのため、bcc-Fe の場合、ホワイトラインピークの低エネルギー側が t<sub>2g</sub>、高エネルギー側が e<sub>g</sub> に帰属される。さらに、bcc-Fe において Fe 3d 軌道が局在化しているとすれば、Fe-L 吸収端の遷移は Fe 3d<sub>6</sub> to Fe 2p<sub>5</sub> 3d<sub>7</sub> に帰属される。弱い結晶場で分裂している場合、t<sub>2g</sub> と e<sub>g</sub> にそれぞれ 2 つずつ空軌道があるため、t<sub>2g</sub> と e<sub>g</sub> のピーク強度比は等しくなることが予想される。

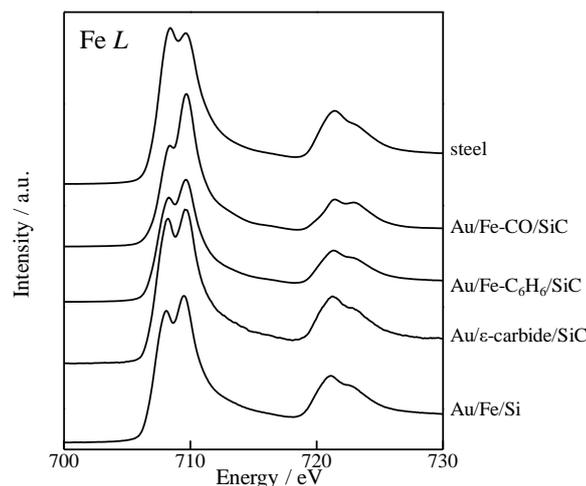


Fig. 2 Fe-L NEXAFS スペクトル

一方、薄膜試料から得られた C-K NEXAFS スペクトル (Fig.3) では、Au/Fe-CO/SiC のホワイトラインは e<sub>g</sub> のピーク強度が t<sub>2g</sub> と比べて強くなっていることが観察できた。強い結晶場下では Fe<sup>2+</sup> の 6 つの d 軌道電子が全て t<sub>2g</sub> を占有しているが、e<sub>g</sub> 軌道はすべて空となる。このことは、Au/Fe-CO/SiC 中の Fe は強い結晶場に置かれていることを示唆している。さらに、このスペクトルは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルと類似していることから、Au/Fe-CO/SiC 中の鉄は酸化していると考えられる。Au/Fe-CO/SiC 表面の Au 層は 10 Å であり、この厚さでは酸化を防ぐには不十分であったと考えられる。一方で、

Au/Fe-CO/SiC 以外のスペクトルでは、 $t_{2g}$  と  $e_g$  のピーク強度比が概ね等しくなっており、弱い結晶場に置かれていると考えられる。

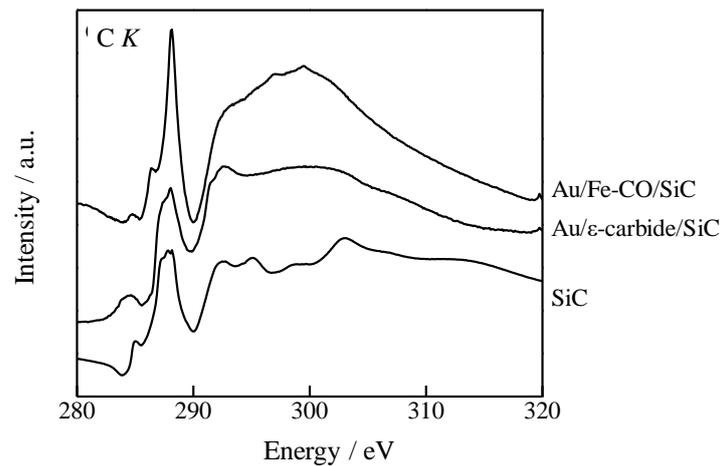


Fig. 3 C-K NEXAFS スペクトル

O-K NEXAFS スペクトル (Fig.4) では、Au/ $\epsilon$ -carbide/SiC 以外はスペクトル形状が比較的類似しており、典型的な酸化物のスペクトルであった。これらのスペクトルのホワイトラインピークは2つに分裂しているが、これはFeの $t_{2g}$ ,  $e_g$  分裂の影響を受けたためであると考えられる。Au/Fe-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/SiC と Steel のスペクトルでは、 $\pi^*$  (530 eV 付近) と  $\sigma^*$  (535 ~ 545 eV) ピークの強度比が異なっていた。steel は Au 蒸着を施しておらず、試料表面が酸化していることが考えられる。したがって、試料表面が酸化している場合は  $\sigma^*$  ピーク、とりわけ 540 eV のピーク強度が強くなることが示唆される。Au/ $\epsilon$ -carbide/SiC においては、 $\pi^*$  ピークに  $t_{2g}$ ,  $e_g$  分裂が見られておらず、酸化物とは異なる状態であることが予想される。

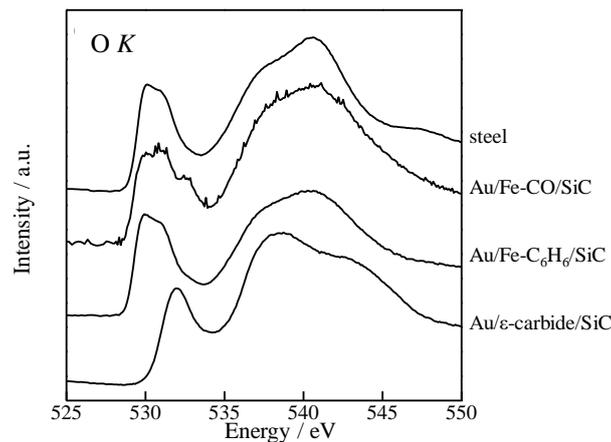


Fig. 4 O-K NEXAFS スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の結果から、少なくとも Au/ $\epsilon$ -carbide/SiC は酸化物を形成していないことが明らかとなった。今後、Au/ $\epsilon$ -carbide/SiC の C-K NEXAFS スペクトルとシミュレーションで得られた  $\epsilon$ -carbide の C-K NEXAFS スペクトルを比較検討する。

## 6. 参考文献

- [1] H. Abe, Scand. J. Metall., 13, 226 (1984).
- [2] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, CAMP-ISIJ, 28, 307 (2015).
- [3] P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, X. Q. Chen., Phys. Rev. B, 90, 024103 (2014).

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- 1) K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Yoshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, "Observation of Chemical State for Interstitial Solid Solution of Carbon in Low-carbon Steel by Soft X-ray Absorption Spectroscopy", in press.
- 2) 二宮 翔, 神谷 和孝, 為則 雄祐, 鶴田 一樹, 岡島 敏浩, 吉村 大介, 澤田 英明, 木下 恵介, 西堀 麻衣子, 「軟 X 線吸収分光法によるフェライト鋼中微量固溶炭素の化学状態観察」*鉄と鋼*, 査読あり, **104**, pp.628-633 (2018).
- 3) 二宮 翔, 神谷 和孝, 西堀 麻衣子, 「光電子分光および軟 X 線吸収分光による鋼中炭素の深さ分解状態解析」*九州大学中央分析センター報告*, 査読無し, **35**, pp.16-23 (2017).

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

軟 X 線吸収分光、低炭素鋼、鉄炭化物

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2021年3月）