

# 博士論文を要約したもの

博士論文題目

スピネル型鉄酸化物の光電子回折・ホログラフィーによる研究

氏 名

橋本 由介

**【研究の背景】**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 123 K ( $T_v$ ) に冷却すると金属-絶縁体転移 (*Verwey* 転移) を引き起こす物質として古くから研究されているがその転移機構は明らかにされていない。また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の表面は真のバルクの結晶構造とは異なり原子欠損や格子ひずみが報告されている。すなわち  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の真の電子状態を解明するためには、バルク敏感な実験手法が求められている。さらに卑金属触媒として有望なスピネル型鉄酸化物 ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) は、活性種である Fe のもう一方の金属種により配位構造が変化し酸素の配位数や Fe-O 結合距離が触媒性能に大きな影響を与えることが示唆されており、元素選択性があり原子サイトごとに原子構造配列を観察する手法が求められている。

**【光電子回折の前方収束ピークを利用した原子サイト敏感光電子分光法】** 光電子回折・ホログラフィーによる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶構造および電子状態分析、ならびにバルク敏感なオージェ電子収量による X 線吸収分光法の原子分解能解析法を提案した。これは局所構造分析に広く用いられる X 線吸収分光法と、非周期な特定元素周囲の原子構造分析に利用される光電子回折・ホログラフィーを融合させることにより、局所 3 次元構造および電子状態を明らかにする実験手法である。光電子やオージェ電子の原子サイトごとに特徴的な放出角度分布を利用して各添加元素の占有原子サイトの直接観察および原子サイトごとの電子状態分析が可能となる。

**【 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の内殻光電子回折分光実験】**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe 2p 内殻光電子分光実験から、軟 X 線励起で得られた光電子回折パターンから原子サイト敏感光電子分光に成功した。A サイトと B サイトで化学シフトを観測し B サイト原子は常温で  $\text{Fe}^{2.5+}$  の電子状態をとることを明らかにした。硬 X 線光電子分光では、軟 X 線光電子分光では観測されなかった Fe 2p<sub>3/2</sub> のシヨルダピークを観測した。これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の表面はバルクと異なる電子状態であることを示唆している。

**【オージェ電子回折・ホログラフィーによる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の表面結晶構造解析】** オージェ電子回折・ホログラフィー実験で得られた Fe L<sub>3</sub> 吸収端近傍のオージェ電子回折パターンとシミュレーションの比較から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面では B サイト原子の欠陥があることを明らかにした。

**【スピネル型鉄酸化物の硬 X 線光電子回折・ホログラフィー】**  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の薄膜試料中の遷移金属の KLL オージェ電子収量によるオージェ電子回折・ホログラフィー実験を行った。オージェ電子回折パターンから、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  中の Mn は A サイトを占有し、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中の Fe が B サイトを占有することを直接観測することに成功した。

**【総括】** 光電子回折現象を利用した原子サイト敏感光電子分光法を提案し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の A, B サイトごとにスペクトルを分離することに成功した。また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面では B サイト原子が欠陥を作ることを明らかにし、*Verwey* 転移前後で Fe L 吸収端の電子状態が大きく変化するこ

とを明らかにした。硬 X 線光電子回折・ホログラフィー実験に成功しスピネル型鉄酸化物中の遷移金属元素(Mn, Zn)の占有原子サイトを直接観察することに成功した。