

Title	マンガン・鉄・コバルト酸化物のX線光電子スペクトル
Author(s)	奥, 正興
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32312
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	奥 正 興
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 3 9 0 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 9 月 30 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	マンガン・鉄・コバルト酸化物の X 線光電子スペクトル
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 教授 新村 陽一 教授 小泉 光恵

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は X 線光電子分光法 (XPS) による状態分析の定量化を最終目的としたものである。とりあげた元素はマンガン・鉄・コバルトで、これらのイオンは不対電子を持っているため XPS スペクトルは複雑なスペクトルパターンを示すことが予想される。従ってこれら 3 つの元素化合物に対して XPS による状態分析法を確立すれば、XPS による状態分析への応用の汎用性が求まることになると考えられる点が 3 つの元素の酸化物の研究した理由である。

本論文では次の 3 点 (I) 価電子帯スペクトルと金属-酸素間結合との関係、(II) サテライトピーク、(III) 不等価原子を含む化合物のスペクトルについて研究した。

実験的には新しく作られた酸化物が空气中に放置された時や、分光器中で加熱された時のスペクトル変化が観測されそれぞれの化合物の結合状態を示すスペクトルを得た。これを基にして以下の結論を得た。

(I) MnO より α -Mn₂O₃ が MnO より Fe₂O₃ が、Cr₂O₃ より β -MnO₂ の方が金属-酸素間結合において共有性の強いことが明らかになった。

実験的によって得られたパラメーターのみで LiCoO₂ の方が Cr₂O₃ より金属酸素間に強い π 結合性があることが示された。

(II) 八面体六配位マンガン、鉄 3 価イオンを含む酸化物のサテライトピークを 2 a_{1g} から 3 a_{1g} への遷移によるものと帰属した。

酸素八面体六配位低スピンコバルト 3 価イオンは反磁性イオンにもかかわらず明瞭なる Shake-up サテライトピークが存在することが示されそれは 2_{eg} から 3_{eg} への遷移によるものと帰属された。比較

的イオン性結合の強い化合物とは対照的に LiCoO_2 ではサテライトピークと主ピークの強度比は $2p_{3/2}$, $2p_{3/2}$ 準位よりも $3s$, $3p$, $3d$ 準位の方が大きかった。

(Ⅲ) 不等価原子を含む Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 のスピネル型酸化物においてはそのスペクトルだけでは不等価原子の原子数を決定することは出来ないことが示された。しかしながら不等価原子を含む化合物のXPSスペクトルはそれに含まれる個々の原子と同じ酸化数・配位子・配位数の原子を持つ化合物のスペクトルの和で示されることが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

強誘電体や酸化物磁性体であるスピネル型酸化物、ペルボスカイト化合物あるいはフェライトなどには同種類の金属元素が酸化数の異なる状態で存在している場合があり、又合金中に析出する酸化物や窒化物にはいわゆる不定比化合物が多く存在する。

奥正興君はこのような遷移金属元素の酸化物にX線を照射し外部光電効果によって放出される電子の運動エネルギーを精密に測定して、これらの酸化物中の金属元素イオンの価電子密度および内殻電子の結合エネルギーの化学シフトからそのイオン種の酸化状態の解析を試みた。奥君が研究の対象として取りあげた化合物はマンガン、鉄およびコバルトの各種酸素化合物である。同君は先づこれらの化合物の価電子の放出によって得られる光電子スペクトルから酸素と金属元素との結合を実測値と分子軌道モデルを対応させつつ解析した。特に低スピニコバルト(Ⅲ)イオンを含む LiCoO_2 において $\text{Co}3d$ 軌道と $\text{O}2p$ 軌道の重なり割合を実験的に求める試みに成功した。

ついで内殻電子の放出に伴う一電子空孔の生成にもとづくエネルギー緩和過程において発生する価電子の励起を観測しその電子遷移が金属元素の種類によって異なることを見出し又同一金属元素については酸化数との関係も明らかにし、これらの化合物の状態分析法の基礎を確立した。

奥君の第3の研究は非等価の原子価をもつ元素を含む酸化物の内殻光電子スペクトルの解析である。一般にこのような化合物中の金属元素イオンの酸化数の解析にはメスパワー分光あるいは電子スピン共鳴吸収法が考えられるが奥君はX線光電子分光ではその緩和時間が非常に短いため、他の方法では観測されない電荷分布状態が測定出来ることに着目しこれを非等価化合物といわれている一連の酸化物の光電子スペクトルのモデル化合物を多数合成して測定し酸化数の分離同定に成功した。

このように奥君の研究は数多くの酸化物試料を慎重に合成し、これらの酸化物の光電子スペクトルを精密に測定しこの結果から酸化物構成の中心金属イオンの電荷密度を解析することに成功し、あわせて新しい固体化合物の状態分析法の基礎を確立したのもとして、注目されている。以上の理由により奥君の論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。