

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	頼 明偉
論文題目	Investigation of ordered structures in oxidation-synthesized $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanowhiskers with C <sub>s</sub> -corrected HR-TEM and monochromated core-loss EELS (球面収差補正高分解能透過電子顕微鏡法と単色化内殻電子励起エネルギー損失分光法による酸化合成された $\alpha$ -酸化鉄ナノウィスカー中の規則構造の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>光化学的水分解反応の陽極材料として期待されている<math>\alpha</math>型酸化鉄ナノウィスカーの微細構造には、(3<math>\bar{3}</math>0)面と(1<math>\bar{1}</math>2)面に関連した2種の長周期規則構造が存在することが古くから知られており、それらは酸素欠損に関係していると考えられていたが、その詳細な構造と形成機構は不明であった。その主な理由は、規則構造解明の鍵となる酸素原子の配列構造を明らかにすることが困難であったためである。</p> <p>本論文では、対物レンズの球面収差が補正された高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 法において、球面収差係数を負の微小な値 (-14 <math>\mu</math>m) に調整すると同時に、焦点はずれ量を正の最適値 (6 nm) に設定する負の球面収差結像法を適用することで、ナノウィスカー中の酸素の原子配列構造を直接観察することに成功し、原子分解能像中の各原子位置を精度よく計測することで、2種類の規則構造の詳細とその形成メカニズムを明らかにした。さらに、TEMに組み込まれた高エネルギー分解能電子エネルギー損失分光 (EELS) 法を適用し、酸素K殻と鉄L<sub>2,3</sub>殻の内殻電子励起スペクトルに現れる吸収端微細構造を解析することにより、ナノウィスカー中に酸素欠損が存在することを確認すると同時に、結合状態の変化に関する情報を得た。それぞれの規則構造に関する解析結果は以下の通りである。</p> <p>(3<math>\bar{3}</math>0)面に関連した規則構造は、[001]方向から観察することにより、(3<math>\bar{3}</math>0)面の面間隔の5倍もしくは10倍周期で現れる暗いストライプ状のコントラストとして確認できる。上述の手法により酸素原子配列構造を観察したところ、暗いストライプ状のコントラスト部分の(3<math>\bar{3}</math>0)ギャップ近傍では、局所的に酸素原子間距離が僅かに伸張していることが判明した。また、酸素K殻吸収端微細構造の解析から、ナノウィスカーでは酸素原子間距離の伸張は0.8%程度であると見積もられ、それに伴い酸素イオンの結晶場の強さが0.15 eV弱まっていることも見出された。これらの知見は、規則構造の形成には格子歪みが深く関連していることを示唆している。ナノウィスカー内の格子歪みは、基板表面に形成したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層の間の格子ミスフィットに起因する伸張歪みがナノウィスカー成長時に伝搬したもので、この伸張歪みにより酸素欠損が誘起され、それが集積することにより歪みエネルギーを低下させるとともに、長周期規則構造が発現したものと結論された。</p> <p>一方、(1<math>\bar{1}</math>2)面に関連した規則構造は、[<math>\bar{1}</math>11]方向からHR-TEM像を観察することにより確認でき、TEM像のフーリエ変換パターンにおいて、(1<math>\bar{1}</math>2)面の面間隔の4倍周期の長周期スポットとして現れる。この規則構造を有するナノウィスカーに対しても上記と同様の解析を行った結果、酸素原子間距離の伸張は0.4%程度で、(3<math>\bar{3}</math>0)面に関連した規則構造に比べて格子歪みの影響が小さく、また酸素欠損量も少ないことが判明した。さらに、長周期スポットの強度がナノウィスカーの場所ごとに変化することが見いだされた。パターンの詳細な解析を行った結果、強度の揺らぎは[<math>\bar{1}</math>11]配向した(1<math>\bar{1}</math>2)面に関連した規則構造が、[001]配向した(3<math>\bar{3}</math>0)面に関連した規則構造に重畳して成長していることにより生じていることが明らかになった。また、2つの結晶相の配向関係は[<math>\bar{1}</math>11]//[001]の関係にあり、(1<math>\bar{1}</math>2)面の面間隔の2倍が(3<math>\bar{3}</math>0)面の面間隔の5倍とほぼ一致し、両者のミス</p>			

マッチが1.4%であることから、 $(3\bar{3}0)$ 面に関連した規則構造内の格子歪みを緩和するように、 $(1\bar{1}2)$ 面に関連した規則構造が成長していると結論された。

以上のように、本論文では負の球面収差結像法による酸素原子配列構造の直接観察と、高エネルギー分解能EELSによる吸収端微細構造の解析は、金属酸化物における格子歪みに起因する規則構造の解析に有効であることを示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、 $\alpha$ 型酸化鉄ナノウイスカー内に存在する2種類の長周期規則構造の解明を目指し、高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 法と電子エネルギー損失分光 (EELS) 法を併用した解析を行った。HR-TEM法では、対物レンズの球面収差係数を負の微量 ( $-14 \mu\text{m}$ ) に設定し、焦点はずれ量を最適値 (6 nm) に調整する負の球面収差結像法を採用することで、酸素原子の配列構造の直接観察を行い局所位置の酸素原子間距離を計測した。さらに、EELS法では酸化鉄ナノウイスカーの元素分析ならびに結合状態の変化に関する情報を得た。これらの構造ならびに化学情報を総合することにより、規則構造の原子レベルでの詳細とその成長メカニズムを明らかにした。

2種類の長周期規則構造のうち ( $3\bar{3}0$ ) 面に関連した規則構造においては、( $3\bar{3}0$ ) 面の面間隔の5倍ないし10倍の周期で面間隔が僅かに伸張していることを見出し、この面間隔の伸長は ( $3\bar{3}0$ ) ギャップ近傍の酸素原子間距離の増加に起因していることを明らかにした。また、酸素K殻電子励起の吸収端微細構造の解析から、この規則構造を有する酸化鉄ナノウイスカーでは酸素原子間距離が約0.8%伸長しており、それに伴って、酸素イオンの結晶場も0.15 eV小さくなっていることを明らかにした。さらに、EELSによる元素分析の結果、規則構造を示すナノウイスカーには酸素欠損が生じていることも確認した。以上の結果から、規則構造の出現には格子の伸張歪みとそれによる酸素欠損が重要な因子となっており、この伸張歪みは、ナノウイスカーが成長する際、基板表面に形成されている  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  層の間の格子ミスフィットに起因する伸張歪みがナノウイスカーに伝搬し、その伸張歪みに誘起されて酸素欠損が発生し原子間距離を伸張させたものと結論した。

一方、( $1\bar{1}2$ ) 面に関連した規則構造においては、( $1\bar{1}2$ ) 面の面間隔の4倍の周期で原子コラムが変位していることが判明した。この規則構造も、基本的には ( $3\bar{3}0$ ) 面に関連した規則構造と同様に、格子の伸張歪みの導入による酸素欠損に起因するが、( $1\bar{1}2$ ) 面に関連した規則構造は ( $3\bar{3}0$ ) 面に関連した規則構造に重畳して成長しており、両者の格子配向関係は  $[\bar{1}11]//[001]$  になっていることを明らかにした。また、( $1\bar{1}2$ ) 面に関連した規則構造の酸素欠損量は、( $3\bar{3}0$ ) 面に関連した規則構造に比べて少なく、酸素原子間距離の伸長も小さいことが判明し、( $1\bar{1}2$ ) 面に関連した規則構造の成長は、ナノウイスカーの格子の伸張歪みをさらに緩和する方向に作用していると結論した。

このように、本論文では金属酸化物の格子歪みに起因する酸素欠損と長周期規則構造の詳細を原子レベルで解明することに成功したが、本研究で採用した負の球面収差結像法による酸素原子の直接観察と高エネルギー分解能EELS法は、このような格子歪みに関係した局所構造の解明に有効な手法であることを示した点も本研究の成果となっている。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年7月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日以降