

先端追跡

[R-95] 高分解能サテライト分光法

X線光電子分光(XPS)において、内殻準位をイオン化した場合価電子の配置の異なるいくつかのイオン化状態が生じる場合がある。この場合、主ピークの高結合エネルギー側にサテライトピークが観測され、これらはシェイクアップ(価電子がイオン化した場合はシェイクオフ)サテライトと総称される。このようなサテライトの構造は本質的に、①内殻がイオン化した原子近傍の局所的な②フェルミ準位近傍の、電子状態を敏感に反映している。したがって、化学吸着系において吸着種の構成原子の内殻をイオン化した場合に観測されるサテライトは、吸着により形成された結合性・反結合性吸着準位の状態を敏感に反映したものとなる。これらの準位の選択的観測は、吸着機構を解明するうえで第一義的に重要である。最近 XPS の高分解能化の進展によりサテライト領域の微細な構造が測定されるようになり、XPSによる局所的吸着準位の研究が進進しつつある^{1,2)}。

サテライト分光が最も威力を発揮するのは、基板準位が状態密度の大半を占めるような共鳴準位の検出である。このような準位は本質的に基板準位とオーバーラップしているため、UPSによる検出は困難である。共鳴準位が重要な役割をはたす吸着系として代表的なものはCO、N₂吸着系であり、サテライト分光は主にこれらの吸着系を対象として発展してきた。その結果、最近では従来物理吸着系とされていたAg-CO吸着系が実は化学吸着系であることを見出すなどの成果があげられている³⁾。しかしながら、これらの単純な吸着系においてもシェイクアップの機構すらまだ十分に解明されておらず、今後の発展のためには理論面の研究の進展も不可欠であろう。

文 献

- 1) A. Nilsson et al. : Phys. Rev. Lett. **67**, 1015 (1991).
- 2) H. Tillborg et al. : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**, 73 (1993).
- 3) A. Sandell et al. : Surf. Sci. **310**, 16 (1994).

(東工大理 枝元一之)

[R-96] 大表面積で熱安定性の高い金属酸化物粉末の新しい調製法

アルミナ(Al₂O₃)やチタニア(TiO₂)などの金属酸化物は、貴金属触媒などの担体として使われることが多い。担体は大表面積であると同時に熱的に安定であることが要求される。稼働状態では高温にさらされるからである。ところで、金属酸化物は塩やハロゲン化物を加水分解して得られる水酸化物を高温で焼成して脱水・結晶化させる。低温で焼成すれば表面積が大きい、脱水・結晶化は不十分であるので、熱を加えるとより大きな粒子へと成長し、表面積は急減する。一方、あらかじめ高温で調製すれば熱的には安定であるが、その表面積は小さい。つまり、従来法では、大表面積と熱安定性を同時に満足させるのはむづかしい。最近、新しい金属酸化物粉末調製法としてHyCOM (Hydrothermal Crystallization in Organic Media: 有機溶媒中での加水分解同時結晶化)法が開発され、種々の金属酸化物粉末が合成されている。この方法は、金属アルコキシドをトルエンなどの有機溶媒に溶かしたものと水をオートクレーブ内に別々に仕込み、密栓して300℃程度に加熱するものである。加熱により生じた水蒸気が有機溶媒中にわずかに溶けこんで、アルコキシドが加水分解されると同時に、加熱により脱水・結晶化がすすむため、微小でなおかつ結晶性の高い粉末粒子が生成する。実際にこの方法で合成したチタニア粒子は、透過型電子顕微鏡観察とX線回折の両者でもとめられた粒子サイズがほぼ一致することから、ひとつひとつの粒子が単結晶であると考えられている。予想どおり熱安定性は高く、ジルコニア(ZrO₂)¹⁾では550℃で焼成しても162m²g⁻¹、チタニア²⁾では、500℃焼成で110m²g⁻¹の比表面積を有する。これらは、触媒担体としての利用はもちろん、チタニアでは高活性な光触媒としての応用がすすめられている³⁾。

文 献

- 1) M. Inoue et al. : Appl. Catal. A : General **121**, L1 (1995).
- 2) H. Kominami et al. : J. Mater. Sci. Lett. in press (1995).
- 3) H. Kominami et al. : Chem. Lett. 693 (1995).

(京大院工 大谷文章)

[R-97] “化学選択的” X線吸収微細構造

局所構造を直接調べる手法として、X線吸収微細構造法(XAFS)は急速に発展してきた。酵素、触媒、材料などの未知の構造が解析できるようになったが、通常、吸収原子について試料中のすべての化学種からの信号を平均してしまう弱点があり、複数の化学種を含む試料についての解析には困難を伴う。

蛍光X線のエネルギーにも化学シフトがあることが知られているが¹⁾、最近これを利用してマンガンの混合酸化物または錯体について“化学選択的”XAFSが報告された²⁾。3pから1sへの蛍光は $\text{Mn}^{\text{II}}\text{F}_2$ (**1**)では6491.4eV付近に現れ、 $\text{BaMn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ (**2**)ではそれより低エネルギーに現れた。そこで蛍光分光器を6491.4eVに固定し、**1**と**2**の物理混合物についてXANESを測定すると、**1**のみのXANESにほぼ近い形のスペクトルが得られた。

$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})$ について6492.6および6488.9eVの蛍光をモニターしながらEXAFSを測定したところ、それぞれ $r_{\text{Mn-Mn}}=3.36\text{\AA}$ 、3.22と3.34 \AA という解析結果が得られた。 Mn^{III} にtuneした後者では Mn^{II} からの発光もかなり混じるため、 $r_{\text{Mn-Mn}}$ はX線構造解析の値と若干ずれているが、今後データの取扱いを改良することで広範な応用が期待できる。

文 献

- 1) G. Peng, F. M. F. deGroot, K. Hämäläinen, J. A. Moore, X. Wang, M. M. Grush, J. B. Hastings, D. P. Siddons, W. H. Armstrong, O. C. Mullins and S. P. Cramer : J. Am. Chem. Soc. **116**, 2914 (1994).
- 2) M. M. Grush, G. Christou, K. Hämäläinen and S. P. Cramer : J. Am. Chem. Soc. **117**, 5895 (1995).

(東工大総理工 泉 康雄)

[R-98] イオン注入原子間の反応を利用した
ナノコンポジットの製造

マトリックスと反応しない金属イオンを打ち込むと、ナノサイズの粒子が生成する。このような粒子は量子サイズ効果をもつために、光学材料を中心としたデバイスとして注目されている¹⁾。

深さ方向の濃度分布が同一になるように2種類以上のイオンを連続して打ち込むと、注入原子同士が反応する可能性がある。このようなco-implantationを利用して新しいナノコンポジットを製造する試みが積極的になされている。たとえば、 SiO_2 ガラスにCu、つぎにNを注入することによって両者が反応することがX線光電子分光法から研究されている²⁾。

イオン注入だけによって目的の化合物が生成されない場合でも、その後の加熱処理によって反応を引き起こすことができる。この例として、 SiO_2 や Al_2O_3 中でのSiGe、GaAsやCdSe ナノ粒子の生成が挙げられる³⁾。CdとSeのイオンを連続して注入した試料では、フォトルミネッセンス(PL)はほとんど起こらないが、適当な温度で加熱するとイオン注入原子間の反応が促進されてPL強度が急激に増大する。

文 献

- 1) U. Kreibitz and M. Vollmer : “Optical Properties of Metal Clusters” (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- 2) R. Bertoncello, F. Trivillin, E. Cattaruzza, P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin and M. Catalano : J. Appl. Phys. **77**, 1294 (1995).
- 3) C. W. White, J. D. Budai, J. G. Zhu, S. P. Withrow, R. A. Zuhr, Y. Chen, D. M. Hembree, Jr., R. H. Magruder and D. O. Henderson : “Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors” ed. by R. W. Collins, C. C. Trsai, M. Hirose, F. Koch and L. Brus : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **358**, 169 (1994).

(慶大理工 磯部徹彦)