

平成 27 年 12 月 17 日

報道関係者各位

国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
 国立研究開発法人 理化学研究所  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

## 80 年越しに見えてきた磁石・マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の本当の姿 ～分厚い表面に封じられていた新たな電子状態を発見 従来のデータ解釈覆し、謎解明へ～

### 【概要】

奈良先端科学技術大学院大学（学長：小笠原直毅）物質創成科学研究科凝縮物性学研究室 田口宗孝特任助教と大門寛教授は、理化学研究所放射光科学総合研究センター（センター長：石川哲也）のチャイナニ アシシ専任研究員、物質・材料研究機構量子ビームユニットシンクロトンX線グループの上田茂典主任研究員と共同で大型放射光施設SPring-8<sup>\*1</sup>の世界最高性能のX線光電子分光<sup>\*2</sup>装置を使用して、世界中の研究者を 80 年にわたり悩ませてきた「マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )」の謎に迫りました。磁石や砂鉄として知られるマグネタイトがなぜ極低温で絶縁体になるかという課題です。

その結果、マグネタイトには分厚い表面が存在する事を突き止め、その奥に隠れていたマグネタイトの室温での電気伝導を担う電子状態を初めて観測することに成功しました。これまでの実験データの解釈を覆し、現象の仕組み解明の突破口を開く可能性があります。

本研究成果は、米国の科学雑誌『Physical Review Letters』（12 月 18 日号）に掲載されるに先立ち、オンライン版（12 月 17 日付け【プレス解禁日時：日本時間平成 27 年 12 月 18 日（金）午前 2 時 00 分】）に掲載されます。

### 【ご連絡事項】

- (1)本件につきましては、奈良先端科学技術大学院大学から奈良県文化教育記者クラブをメインとし、学研都市記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、理化学研究所から兵庫県政記者クラブ、中播磨県民局記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ、及び物質・材料研究機構から筑波研究学園都市記者会に同時にご連絡しております。
- (2)取材希望がございましたら、恐れ入りますが下記までご連絡願います。
- (3)プレスリリースに関する問合せ先

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科凝縮物性学研究室 田口宗孝特任助教  
 TEL : 0791-58-0802 (内線 3351) E-mail : mtaguchi@ms.naist.jp

## 80 年越しに見えてきた磁石・マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の本当の姿 ～分厚い表面に封じられていた新たな電子状態を発見

## 従来のデータ解釈覆し、謎解明へ～

### 【概要】

奈良先端科学技術大学院大学（学長：小笠原直毅）物質創成科学研究科凝縮物性学研究室 田口宗孝特任助教と大門寛教授は、理化学研究所放射光科学総合研究センター（センター長：石川哲也）のチャイナニ アシシ専任研究員、物質・材料研究機構量子ビームユニットシンクロトロンX線グループの上田茂典主任研究員と共同で大型放射光施設SPring-8<sup>\*1</sup>の世界最高性能のX線光電子分光<sup>\*2</sup>装置を使用して、世界中の研究者を80年にわたり悩ませてきた「マグネタイト（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）」の謎に迫りました。磁石や砂鉄として知られるマグネタイトがなぜ極低温で絶縁体になるかという課題です。

その結果、マグネタイトには分厚い表面が存在する事を突き止め、その奥に隠れていたマグネタイトの室温での電気伝導を担う電子状態を初めて観測することに成功しました。これまでの実験データの解釈を覆し、現象の仕組み解明の突破口を開く可能性があります。

本研究成果は、米国の科学雑誌『Physical Review Letters』（12月18日号）に掲載されるに先立ち、オンライン版（12月17日付け【プレス解禁日時：日本時間平成27年12月18日（金）午前2時00分】）に掲載されます。

### 【解説】

マグネタイトは人類が初めて手にした磁石としてよく知られています。また「砂鉄」としても一般になじみ深い物質です。このどこにでもあるマグネタイトは古くからよく研究されてきた物質の1つで、固体物理の教科書には必ず出てきます。現代では、二次電池の材料、磁性ナノ粒子の特性を利用した磁性材料の開発、癌治療への応用などの新しい用途が開発されています。これまで基礎、応用の両面から生物・物理・化学の幅広い分野で研究が盛んに行われてきました。

しかし、その正体は現代の科学技術の粋を結集してもいまだに解明できない謎多き物質です。特に、1930年代に Verwey が約-150°Cで金属から絶縁体へと変化する（Verwey 転移と呼ぶ）ことを発見しましたが、その発見から約80年を経た現代でもその電気伝導の機構を正しく記述する理論がいまだに確立できていません。

研究グループは、高エネルギーのX線を使う硬X線内殻光電子分光法<sup>\*3</sup>という実験手法を用いてマグネタイトの固体内部にひそかに存在する電子の特徴・性質を調べました。この手法による測定は、大型放射光施設SPring-8の理研ビームライン29XUとNIMSビームライン15XUで実施しました。従来の内殻光電子分光では、用いたX線のエネルギーが小さかったため固体の表面の電子しか調べることができませんでしたが、今回の研究では、硬X線というエネルギーの大きいX線を用いることによって、マグネタイトの表面ではなく固体内部の電子の性質を調べることが可能になりました（図1）。測定試料は単結晶と薄膜の状態のものを用意し、膜の厚さの異なるものとの比較を行うことにより、

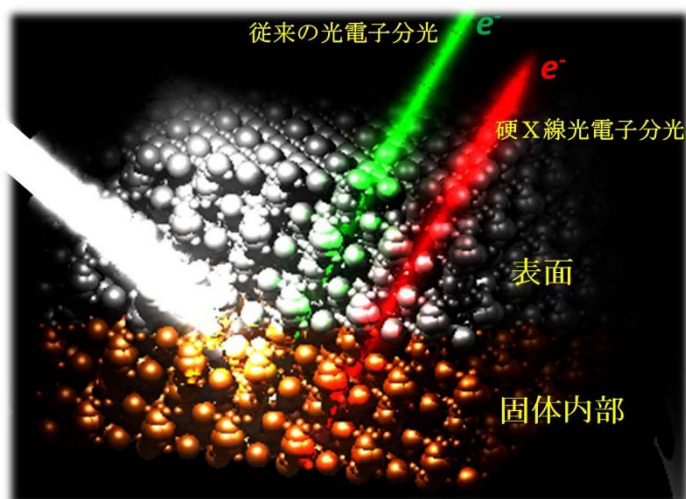


図1 マグネタイトの分厚い表面と固体内部の状態

表面の割合をコントロールしマグネタイトの表面と固体内部で電子が分布する状態の違いを調べました。その結果、固体内部にしか存在しない電子の動きに由来する成分が格段に増加したため、従来観測されたことのない新しい電子のエネルギーピークを観測することに成功しました（図2のBと示したピーク）。

また、表面の厚さを調べた結果、固体内部とは異なる表面状態がなんと10ナノメートル（nm）以上とぶ厚くなっていることが明らかとなりました（図3）。通常物質であれば、10ナノメートルの厚さは固体内部の状態を得るのに十分な厚さです。この異常に厚い表面状態が、内部の電子状態の測定を阻み、これまでのマグネタイト研究を混乱させてきた原因の一つであることが明らかとなりました。

### 【研究の位置づけ】

本研究では、固体物理学の錚々たる巨匠たちを悩ませてきた原因が、その異常に分厚い表面相の存在にあることを突き止めました。また、その奥に隠れていた真の固体内部の電子の状態を探り出すことに成功し、そこにはマグネタイトの室温での電気伝導を担う未知の電子状態が隠れていたことを明らかにしました。この成果は、これまでのスペクトル解釈の定説を一気に覆す可能性があり、長い間超難問題とされてきたマグネタイトの伝導機構研究に新たな視点と理解を可能にします。さらに、マグネタイトの光電子分光測定によるスペクトルはその特徴的な形状から、物理・化学・生物の広領域にわたる応用研究で指紋認証のように利用されています。そのため本研究で明らかとなった結果は、非常に広範囲の研究分野に大きな影響を与えられると思われま

### 【本プレスリリースに関するお問い合わせ先】

（研究内容に関すること）

国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 凝縮物性学研究室  
 特任助教 田口 宗孝（たぐち むねたか） TEL：0791-58-0802（内線3351）  
 E-mail: mtaguchi@ms.naist.jp

国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター  
 利用システム開発研究部門 ビームライン基盤研究部 軟X線分光利用システム開発ユニット

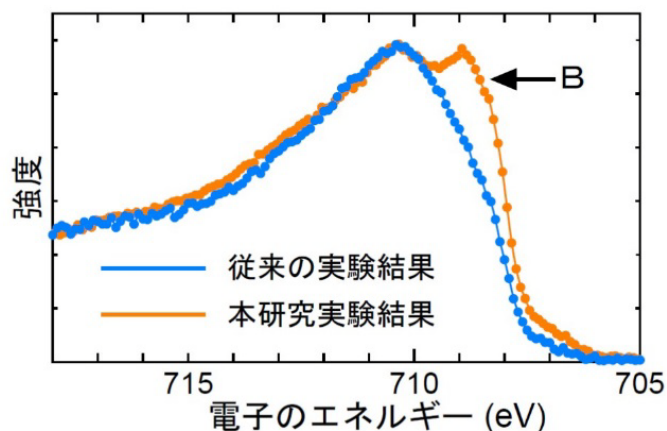


図2 マグネタイトの硬X線光電子分光

従来の実験結果は表面の成分を主に観測している

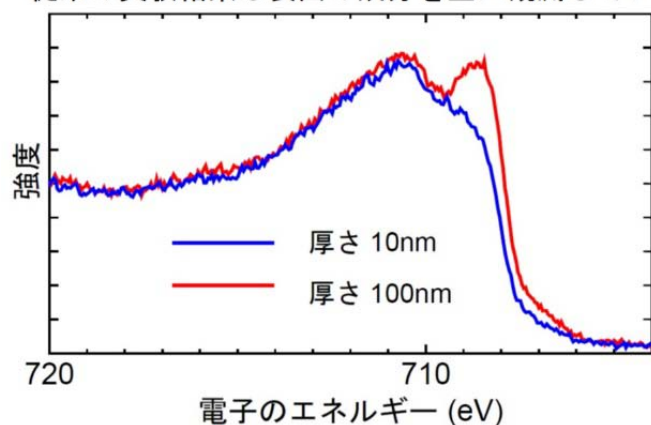


図3 膜の厚さを変化させた時の光電子分光

厚さ10nmのスペクトルは図2の表面のスペクトルに  
 似ている。これは、10nmの厚さではまだ表面である  
 事を示している。

専任研究員 Ashish Chainani (チャイナニ アシシ)

TEL : 0791-58-0802 (内線 7868) E-mail: ashish.chainani@spring8.or.jp

(ビームラインに関すること)

(NIMS ビームライン 15XU)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端的共通技術部門 量子ビームユニット  
シンクロトロン X線グループ 主任研究員 上田 茂典 (うえだ しげのり)

TEL : 0791-58-0803 (内線 3955) E-mail: UEDA.Shigenori@nims.go.jp

(理研ビームライン 29XU)

国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター XFEL 研究開発部門  
ビームライン研究開発グループ 理論支援チーム チームリーダー 玉作賢治 (たまさく けんじ)

TEL : 0791-58-2806(内線 3821) E-mail: tamasaku@spring8.or.jp

(報道担当)

国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学 企画・教育部 企画総務課 広報渉外係

TEL : 0743-72-5026 FAX : 0743-72-5011

国立研究開発法人理化学研究所広報室 報道担当

TEL : 048-467-9272 FAX : 048-462-4715

国立研究開発法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

TEL : 029-859-2026 FAX : 029-859-2017

## <補足説明>

### ※1 大型放射光施設SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その管理運営は理研及びJASRI（高輝度光科学研究センター）が行っている。SPring-8 の名前は**Super Photon ring-8** GeVに由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、絞られた強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行っている。

### ※2 X線光電子分光

物質に X 線を照射し、試料表面から放出される電子の個数とエネルギーの関係を調べることにより、物質内の電子状態を調べる実験手法。この手法により、物質内の電子のエネルギー分布を直接観測することが可能となる。硬 X 線内殻光電子分光法、軟 X 線共鳴光電子分光法などがある。

### ※3 硬X線内殻光電子分光法

硬 X 線とは、3keV~100keV のエネルギーの高い X 線を意味する。硬 X 線内殻光電子分光法と

は、硬 X 線を使って原子に強く束縛された電子を 1 つ取り出した時に、エネルギー 0 近傍の電子がどのように開いた穴を埋めようとするかを観測することで、エネルギー 0 近傍の電子の性質を調べる手法。従来の内殻光電子分光では、用いた X 線のエネルギーが低かったため、固体の表面の電子しか調べることができなかったが、硬 X 線というエネルギーの高い X 線を用いることによって、表面ではなく固体内部の電子の性質を調べることが可能になった。