

選択的 X 線吸収分光法による鉄・チタン化合物の化学状態分析

高田 裕輔^a, 栢野 真和^a, 藤井 達生^a, 大橋 浩史^b, 重岡 伸之^b, 伊藤 嘉昭^b,
Aurel Mihai Vlaicu^c, 二澤 宏司^c, 吉川 英樹^c, 福島 整^c, 山下 満^d

^a 岡山大学工学部, ^b 京都大学化学研究所,
^c 物質・材料研究機構, ^d 兵庫県工業技術センター

緒言

次世代エレクトロニクス産業の発展を支える基盤材料として、電子の持つ2つの自由度、電荷とスピンを同時に制御する磁性半導体が、近年、非常に注目されている。そして磁性半導体は、これまでの半導体や磁性体の枠では捉え切れない新しい機能性を示すことから、スピントロニクスという新分野も生み出した。ところで磁性半導体には、EuSや(GaMn)Asなど様々な化合物が知られているが、近年では、室温以上の高い強磁性転移温度をもつ材料として、(LaSr)MnO₃, CrO₂, Fe₃O₄などの酸化物系材料も注目を集めている¹⁾。

一方、次世代の材料開発においては、材料の環境安全性も無視できない。本研究では、環境に無害な元素である鉄とチタンに注目し、新規な酸化物磁性半導体として α -Fe₂O₃-FeTiO₃ 固溶体薄膜を開発することを目指している。本固溶体が優れた磁性半導体特性を示すためには、その結晶格子中でFe及びTiイオンが原子層単位で交互に規則的に配置されていること、及びFeイオンの化学状態がFe³⁺とFe²⁺の混合原子価状態にあることが必要である²⁾。そこで本課題では、固溶体薄膜のFe及びTiイオンの磁性と化学状態を解明し、磁性半導体特性の改善を図ることを目的とし、その前段階として、Fe K _{β} X線発光スペクトルを利用した磁性・化学状態解析の可能性について検討した。

3d遷移元素のK _{β} X線発光スペクトルは、K _{β 1,3}線と15~20eV離れたところにあるK _{β} サテライト線から構成されている。しかしK _{β} サテ

ライト線の生成機構はまだ解明されていない。例えばde Grootらは、軌道角運動量とスピン角運動量、結晶場効果、配位子からの電荷移動など、起こりうる全ての相互作用を考慮した多重項理論を提案している³⁾。それによるとK _{β} スペクトルは、異なる内殻空孔状態により2つのK _{β 1,3}とK _{β} とに分裂する。そして、K _{β 1,3}線はスピンドウン3p軌道からスピンドウン1s軌道への遷移に対応し、K _{β} 線はスピンアップのみの遷移に対応している。その結果、励起光エネルギーを吸収端近傍で変化させながらK _{β 1,3}線とK _{β} サテライト線をそれぞれ別々に測定することで、スピン選択的あるいはサイト選択的な情報を得ることも可能であり、遷移金属化合物の磁性・化学状態の解明に強力な実験手法となることが期待される。

実験

α -Fe₂O₃-FeTiO₃固溶体薄膜の磁性・化学状態解析へ向けた予備実験として、本課題では既知の試料を用い、磁性の違いがK _{β} 線に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。測定した試料は、Feの形式価数がいずれもFe²⁺であり、室温で常磁性体であるFeTiO₃粉末と、フェリ磁性体であるFeS粉末である。K _{β} 線を用いた初めてのスピン選択的X線吸収実験は、HamalainenらによりMnOとMnF₂で行われたが⁴⁾、本課題でも同じ手法を踏襲した。

実験はBL15XUの高輝度・高分解能ミラールス・アンジュレータラインを使用し、まず、Fe K吸収端のX線吸収スペクトルを測定し

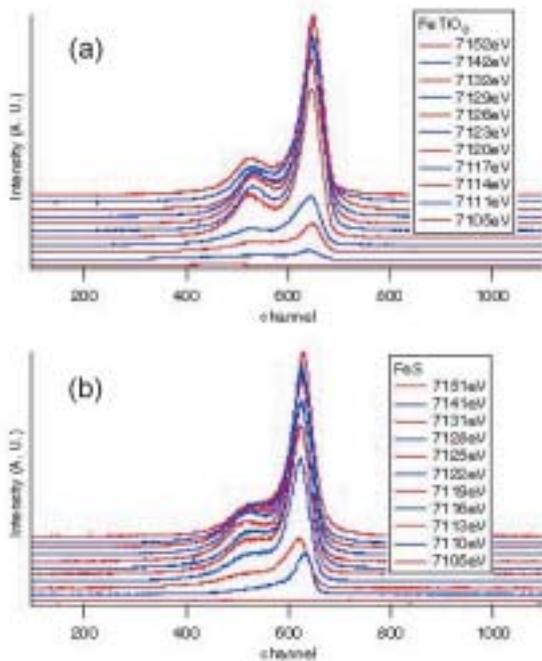


図1 (a)FeTiO₃および(b)FeS粉末試料のFe K_βスペクトルとその励起光エネルギー依存性

た。そして励起光エネルギーを吸収端近傍で走査(11点)し、試料から発生するFe K_β線を高分解能ヨハン型結晶分光器により分光することにより、選択的X線吸収・発光分析を行なった。

結果および考察

図1にFeTiO₃およびFeS粉末試料について、それぞれFe K吸収端近傍で励起光エネルギーを走査し測定したFe K_β線の発光スペクトルを示す。K_β線のプロファイルは、励起光エネルギーに明瞭に依存しており、例えばFeSでは励起光エネルギー7125 eVの辺りでK_β・サテライト線のクビレが明瞭になっている。何か共鳴的な事が起こっていると考えられるが、現時点では、この物理的メカニズムが明らかではない。各励起光エネルギーでのK_{β1,3}線とK_β・サテライト線の強度比を、対応する吸収スペクトルの位置に重ねて表示した結果を、図2に示す。図2から明らかなように、K_β・サテライト線の励起光エネルギー

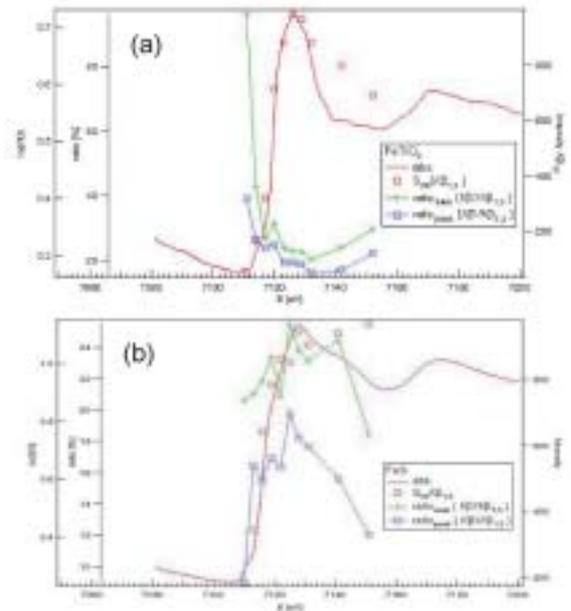


図2 (a)FeTiO₃および(b)FeSのFe K吸収端スペクトルと各励起光エネルギーでのK_β/K_{β1,3}発光強度比

依存性は、K_{β1,3}線のそれとは大きく異なっている。すなわち、吸収スペクトルに現れている前置ピークは、FeSではK_{β1,3}が関与しているのに対し、FeTiO₃ではK_βが関与しているように思われる。

これらの結果は、K_β線の生成機構を解明する上でも極めて重要な知見を含んでいる。K_{β1,3}線に対するK_β・サテライト線の強度比は、2つの試料で異なる励起光エネルギー依存性を示しており、K_β・サテライト線とK_{β1,3}線が同じ起源を持たない。すなわちK_β・サテライト線には、多電子過程のような別の電子遷移があることを示している。この事実は、高輝度・高分解能の放射光利用で初めて明らかになったことであり、K_β線の分裂の起源がde Grootの提案する単純な多重項モデルでは説明できないことを示唆している。よって、K_βX線スペクトルから材料の磁性・化学状態を定量的に解析するためには、より多くの基礎データを蓄積する必要があると思われる。

今後の課題

基礎データの蓄積により K_{β} 線の生成機構を解明し、 α - Fe_2O_3 - FeTiO_3 固溶体薄膜の磁性・化学状態を定量的に評価する手法を確立する。また、軟X線領域 (L_{α} 線) での分光測定や光電子分光測定を並行して実施し、互いに比較することにより、評価方法の信頼性を高める必要がある。

参考文献

- 1) A. Gupta, J.Z. Sun, J. Magn. Magn. Mat. **200** (1999), 24.
- 2) T. Fujii, *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **623** (2000), 191.
- 3) F.M.F. de Groot, Chem. Rev. **101** (2001), 1779.
- 4) K. Hamalainen, *et al.*, Phys. Rev. B **46** (1992), 14274.

発表論文

- [1] 福島整, 藤井達生, 栢野真和, 高田裕輔, 伊藤嘉昭, 重岡伸之, 大橋浩史, ブライクミハイ, 木村昌弘, 二澤宏司, 吉川英樹, 田中彰博, 山下満, 元山宗之, 第50回応用物理学関係連合講演会 (口頭発表)
- [2] 藤井達生, 栢野真和, 高田裕輔, 中西真, 高田潤, 大橋浩史, 重岡伸之, 伊藤嘉昭, 木村昌弘, M. A. Vlaicu, 吉川英樹, 福島整, 田中彰博, 山下満, 日本物理学会第58回年次大会 (口頭発表)