

萌芽的研究課題 研究成果報告書

課題番号: 2010A1605

利用ビームライン: BL27SU

新しい誘電分極機構を持つ RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Yb}, \text{Lu}$)の電子状態研究

<背景>

RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)は、SPring-8 によってその存在が発見された新種の誘電体である[1]。従来の誘電体では陽イオンと陰イオンによって形成される電気双極子が電気分極発生の起源であったが、 RFe_2O_4 は競合する電子相関効果（特に電荷フラストレーション）が、三角格子上の2価及び3価のFeイオン間に生じ、電気分極を形成する電荷秩序となる。陽イオンだけで誘電体になることから、新しい種類の誘電体と考えられている。さらに、磁性を持つFeイオンの秩序化過程によって誘電性が実現することから、誘電分極と磁気秩序が共存したマルチフェロイック物質としても注目を集めている。その構造はFe-Oによる2層とR-Oによる1層がc軸方向に積層した結晶構造である(図1)。Fe-O層に注目すると、図2に示すようにFe原子が三角格子を組んで積層していることが分かる(図2)。2価及び3価のFe原子が同数存在するために電荷のフラストレーション効果が発生し、電子密度の極性な秩序構造が発生する。従って鉄イオン間の電子交換により容易に分極反転が起こせる可能性があるため、誘電体デバイス応用でも構造的な劣化が無く優位であると期待されている。

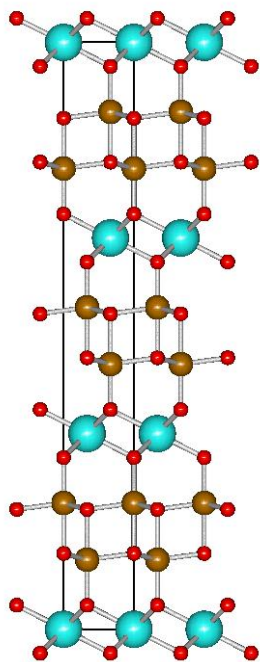


図1: RFe_2O_4 の結晶構造。水色: R原子, 茶色: Fe, 赤: 酸素

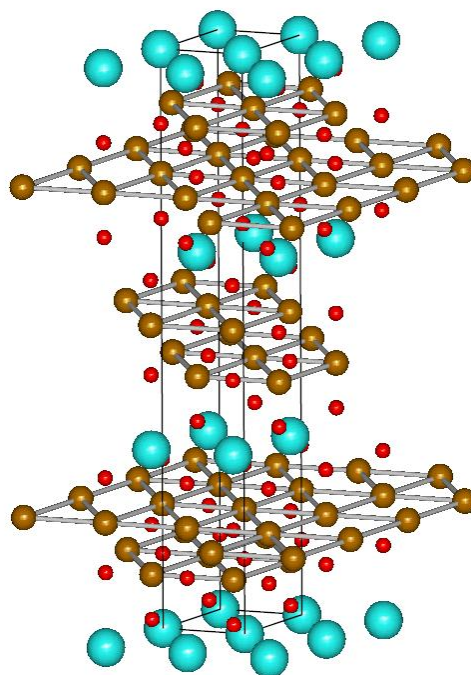


図2: RFe_2O_4 におけるFe原子による三角格子構造

RFe₂O₄では酸素欠損量と3価のR原子を2価もしくは4価の元素で置換することで、2価及び3価のFeイオンの存在比を変化させ電子間相互作用の競合を制御可能で、それに伴って伝導特性が大幅に変化して、活性化エネルギーが1.5 eVから0.3 eVまで変化することが分かっている。このエネルギー領域は太陽光強度分布と整合することから、太陽電池材料としての整合性が検討されている。このようにこの物質はデバイス材料や太陽電池材料として可能性を秘めているが、占有・非占有状態を含む電子状態や置換原子がきちんと2価や4価でドーピングされているのかも明らかになっていない。応用研究の強力な展開のためにも、基礎的な電子状態の精密な解明が必要とされている。

<実験>

我々は RFe₂O₄ の電子状態を実験的に解明する為に、SPring-8の高輝度・高分解能軟X線ビームラインでの軟X線吸収分光測定及び光電子分光により、YbFe₂O₄の電子状態と共にYbを少量Tiで置換したYb_{1-x}Ti_xFe₂O₄の電子状態変化の観測を行った。実験槽の真空度は4×10⁻⁸ Pa以下、光電子分光測定では入射エネルギーが1500 eVでエネルギー分解能は200meV程度の条件で行った。実験は吸収分光ではO1s-2p, Fe 2p-3d, 光電子分光では内殻電子準位(Yb 4d, Fe 2p 及び O 1s)と価電子帯の電子状態を測定した。本実験では固相反応法で作製されたYbFe₂O₄及びYb_{1-x}Ti_xFe₂O₄(x = 0.03, 0.06, 0.09)多結晶バルク試料を用いた。

<結果>

光電子分光実験では、試料がチャージアップすること無く測定できた。図3にYbFe₂O₄の価電子帯スペクトルを示す。希土類であるYbは3価で存在しているはずなので、Yb³⁺であるYbNi₅と比較し[2], E_B > 6 eVの構造は非常に良い一致を示した。Ybは3価で存在し、E_B > 6 eVはYb³⁺による電子構造が支配的であることが分かった。さらにHe放電管で行った価電子帯スペクトルと比較し、それぞれの元素の電子軌道のイオン化断面積の入射エネルギーに依存性を考慮すると、E_B < 6 eVの電子構造はFeとOが支配的であることが分かった。Tiドーピングによる価電子帯の電子構造の変化は見られなかった。

内殻光電子分光測定では、YbFe₂O₄及びYb_{1-x}Ti_xFe₂O₄のYb 4d, Fe 2p, O 1sをそれぞれ測定した。Yb 4d内殻スペクトルはYb³⁺であるYb₂O₃ [3]と、O 1s内殻スペクトルはO²⁻であるFe酸化物 [4]とそれぞれ非常

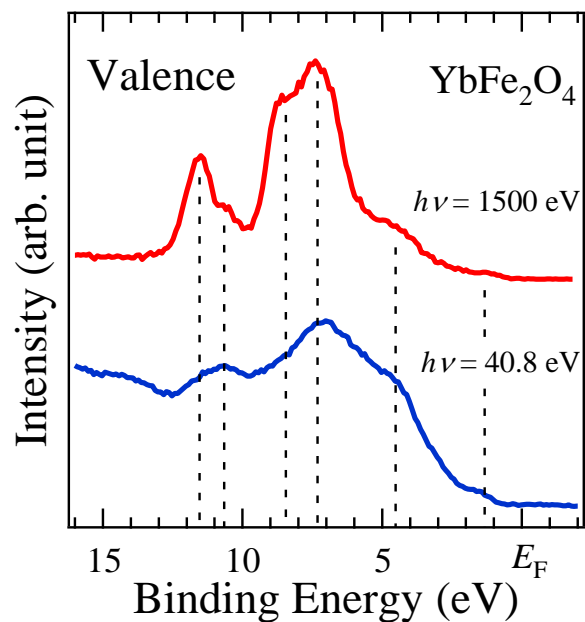


図3: YbFe₂O₄の価電子帯スペクトル。赤: SPring-8で測定したスペクトル, 青: He放電管で測定したスペクトル。

に良い一致を示した。Fe 2*p* 内殻スペクトルは Fe²⁺ と Fe³⁺ を内包している Fe₃O₄ [5] で測定された Fe²⁺ と Fe³⁺ に対応するピーク構造を観測した。従って、Yb は +3 価、O は -2 価、Fe は +2, +3 価で存在することが分かった。Fe 2*p* 内殻スペクトルのみ Ti ドープ量に伴う Fe²⁺ ピークの増大 (Fe³⁺ ピークの減少) が観測され、Ti ドーピングが Fe の +2 価と +3 価の割合を変化させていることが分かった。

Fe-*L* 端の吸収分光測定も、Fe の +2 価と +3 価の割合変化が顕著に観測した (図 4)。Ti ドープに伴って、Fe²⁺ ピークの増大 (Fe³⁺ ピークの減少) が観測され、Fe 2*p* 内殻光電子分光と同様の結果になった。Yb を Ti で置換することで Fe²⁺ と Fe³⁺ の割合を制御できる可能性を見出した。さらに、Ti-*L* 端の吸収分光測定を行い、Ti の価数を評価した。Ti 酸化物の Ti-*L* 端吸収スペクトル[6]と比較を行い、Yb_{1-x}Ti_xFe₂O₄ の Ti は典型的な Ti⁴⁺ の吸収スペクトルと一致し、+4 価であることが分かった。

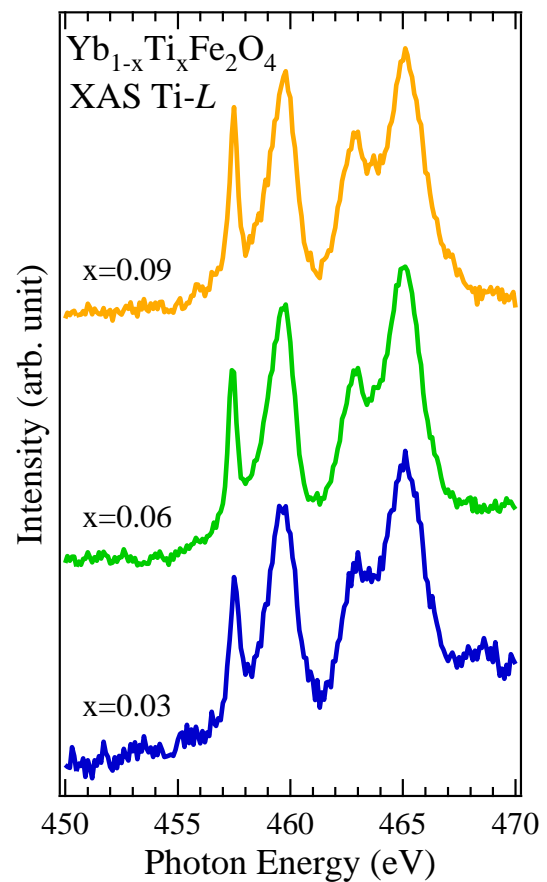
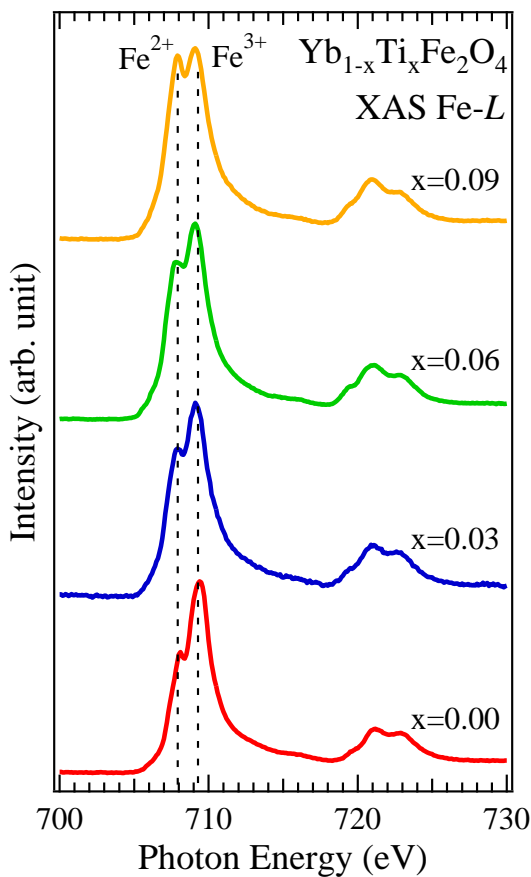


図 4: Yb_{1-x}Ti_xFe₂O₄ (x = 0, 0.03, 0.06, 0.09) の Fe-*L* 吸収スペクトル

図 5: Yb_{1-x}Ti_xFe₂O₄ (x = 0.03, 0.06, 0.09) の Ti-*L* 吸収スペクトル

<まとめ>

我々は軟 X 線吸収分光測定及び光電子分光を用い、YbFe₂O₄ の電子状態と共に Yb を少量 Ti で置換した Yb_{1-x}Ti_xFe₂O₄ の電子状態変化を明らかにした。価電子帯スペクトルから $E_B > 6$ eV は Yb³⁺ による電子構造が支配的で、 $E_B < 6$ eV の電気伝導に非常に重要な寄与を持つフェルミ準位近傍の電子構造は Fe と O が支配的であることが分かった。内殻光電子分光及び吸収分光測定により、構成元素の価数評価に成功し、Yb³⁺、O²⁻、Fe²⁺ 及び

Fe^{3+} , Ti^{4+} で $\text{Yb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ は構成されていることを明らかにした。さらに Ti ドープ濃度に依存した Fe^{2+} 及び Fe^{3+} ピーク強度の変化を観測し, Ti ドープによって Fe の価数制御が可能であることを示せた。

<参考文献>

- [1] N. Ikeda *et al.*, Nature **436**, 1136 (2005).
- [2] G.K. Wertheim *et al.*, Phys. Rev. B **18**, 875 (1978).
- [3] Y. Uwamino, J. Electron Spect. Relat. Phenom. **34**, 67 (1984).
- [4] T. Fujii *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 3195 (1999).
- [5] S.A. Krasnikov *et al.*, Mater. Sci. Engineering B **109**, 207 (2004).
- [6] D. K. Shukla *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 033707 (2008).