

## 選択的 X 線発光・吸収分光法によるイルメナイト系 Ti 酸化物の 電子構造解析

### Electronic structures of hematite-ilmenite solid solution films by selective x-ray emission or absorption spectroscopy

藤井 達生<sup>a</sup>, 栢野 真和<sup>a</sup>, 高田 裕輔<sup>a</sup>, 山下 美樹<sup>a</sup>, 朽尾 達紀<sup>b</sup>, 大橋 浩史<sup>b</sup>,  
坂倉 周介<sup>b</sup>, 伊藤 嘉昭<sup>b</sup>, ブライク アウレル ミハイ<sup>c</sup>, 福島 整<sup>c</sup>  
T. FUJII<sup>a</sup>, M. KAYANO<sup>a</sup>, Y. TAKADA<sup>a</sup>, M. YAMASHITA<sup>a</sup>, T. TOCHIO<sup>b</sup>, H. OOHASHI<sup>b</sup>,  
S. SAKAKURA<sup>b</sup>, Y. ITO<sup>b</sup>, A. M. VLAICU<sup>c</sup>, and S. FUKUSHIMA<sup>c</sup>

<sup>a</sup>岡山大学工学部, <sup>b</sup>京都大学化学研究所, <sup>c</sup>物質・材料研究機構

<sup>a</sup> Faculty of Engineering, Okayama Univ., <sup>b</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.,

<sup>c</sup> National Institute of Material Science

新規な磁性半導体材料として期待される FeTiO<sub>3</sub> 系固溶体の電子状態, とりわけ価電子帯における Ti イオンの部分状態密度を明らかにする目的で, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub> の各試料について, Ti Kβ線の高分解能蛍光 X 線分光を実施した。なかでも価電子帯分子軌道からの遷移に帰属される Kβ<sub>2,5</sub>線の形状に注目し, その系統的な変化から Ti イオンの化学状態を解析することを試みた。

High-resolution X-ray fluorescence spectra of Ti Kβ lines for Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, and FeTiO<sub>3</sub> were measured in order to obtain the electronic structures, especially the partial density of states of Ti ions in the valence band, for FeTiO<sub>3</sub> solid solution system which was expected for applications on new magnetic semiconductor compounds. The peak profiles of Ti Kβ<sub>2,5</sub> lines were considerably influenced by the energy structures of Ti-O molecular orbitals in the valence band and the chemical states of Ti ions were discussed.

#### 緒言

化学物質規制の強化とともに, 近年の材料開発では“環境に優しい”という因子がますます重要になっている。そこで我々は, 環境に優しい無害な元素である Fe と Ti に注目し, それらの元素のみから構成される新機能性材料創製の可能性を追求するとともに, 放射光を利用した物

質の電子状態解析を通じて, その物性発現機構の解明を目指している。

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)–FeTiO<sub>3</sub>(イルメナイト)固溶体は, その両端組成がいずれも反強磁性絶縁体であるにもかかわらず, その中間組成領域でフェリ磁性と半導体的電気伝導性を示す。しかもその半導体特性は, 固溶比により p 型から n

型へと制御することが可能であり<sup>1)</sup>, 新規なワイドギャップ半導体として注目されている。また, バンド計算の結果によると<sup>2)</sup>, フェリ磁性を示す固溶体の伝導電子は完全にスピン偏極しており, キュリー温度が 700°C 近い高温磁性半導体の可能性を秘めた次世代のスピン트로ニクス材料への展開も期待されている。

ところで,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体におけるフェリ磁性は, その結晶構造中において Fe イオンと Ti イオンが原子層単位で交互に秩序化された場合にのみ発現する。すなわち原子の配置を自由に操るアトムテクノロジー技術が要求される材料でもある。近年, 我々は, 超高真空スパッタ装置を使用することにより, フェリ磁性秩序構造もつイルメナイト型固溶体薄膜の作製に初めて成功し, その再現性の確立に成功した<sup>3,4)</sup>。そこで得られた固溶体薄膜の電子状態の解明を目的とし, まずはその基本となる  $\text{FeTiO}_3$  結晶の電子状態の解明をめざした。

$\text{FeTiO}_3$  結晶の電子状態の解明にあたっては, まず, 価電子帯構造に対する Ti イオンの寄与を定量的に評価することを目指し, Ti の原子価殻 (M 殻) 電子を含む遷移である Ti  $K\beta$  線に注目し, その高分解能分光測定を実施した。測定は,  $\text{Ti}^{3+}$  状態の標準に  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を,  $\text{Ti}^{4+}$  状態の標準に  $\text{MgTiO}_3$  を使用し,  $\text{FeTiO}_3$  の結果と比較検討した。これら 3 種類の酸化物は, 同じコランダム型 (イルメナイト型) 結晶構造をとる。また, 当初の計画では, 励起エネルギーを Ti K 吸収端の微細構造に対応させ変化させることで, サイト選択的な X 線発光分光を実施する予定であった。しかし, ビームライン初段分光器のトラブルのため, 吸収端の微細構造を得ることができず, 詳細な励起エネルギー値を決定できなかった。そのため予定を多少変更し, 励起エネルギーを吸収端近

傍で大きく変化させることで 1 光子-多電子遷移確率を積極的に変化させ, その変化から価電子帯の電子構造を解析することを試みた。

## 実験

実験は SPring8 の高輝度・高分解能ミラーレス・アンジュレータライン (BL15XU) で実施した。励起光は, Si(111)2 結晶分光器で所定のエネルギーに単色化され, 試料には,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  の各粉末成型体を用いた。励起光のエネルギーは, Ti K 吸収端近傍の 3 点 4991, 5020, 5130 eV とし,  $K+M_{4,5}$ ,  $K+M_{2,3}$ ,  $K+M_1$  の各 2 電子励起が可能なエネルギー閾値に対応させた。一方, 試料からの特性 X 線は, ローランド半径 750mm のヨハン型結晶分光器に一次元湾曲 Si(220) 結晶を装着し, 測定した。また試料室及び分光器を含む全光学系内は, 真空 ( $10^{-3}$  Torr) とした。

## 結果および考察

図 1 に  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  の各試料について, 高分解能 Ti  $K\beta$  特性 X 線スペクトルの励起光エネルギー依存性を示す。一般的に, Ti 酸化物の Ti  $K\beta$  線は, 4930 eV 付近の強大な  $K\beta_{1,3}$  線に加えて, 4945 eV と 4960 eV 付近に弱いサテライト構造を持つことが知られている。これらは便宜上,  $K\beta_{2,5}$  線と呼ばれているが, その起源は価電子帯近傍の Ti-O 分子軌道に帰属され, 前者は Ti (3d, 4s, 4p)-O (2s) の, 後者は Ti (3d, 4s, 4p)-O (2p) 分子軌道からの遷移に対応すると考えられている。図の  $K\beta_{2,5}$  線の位置は,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  と Ti-O 結合距離が増加するにつれ, 低エネルギー側にシフトしており, 結合性の減少に対応しているものと思われる。

ところで, Ti 上での 1 光子-多電子遷移を考えた場合, Ti 1s に加え Ti 3s 又は 3p 軌道上にも空

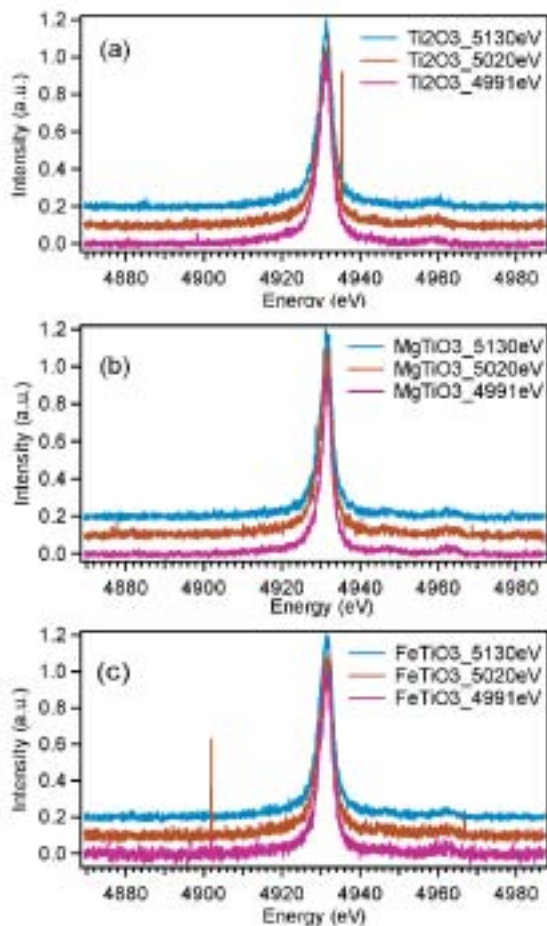


Fig.1 Incident photon energy dependence of high resolution Ti K $\beta$  x-ray emission spectra of (a) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MgTiO<sub>3</sub>, and (c) FeTiO<sub>3</sub>.

孔が生じる。その結果、3s(or 3p)  $\rightarrow$  3d3d の super Coster-Kronig 遷移が高確率で出現し、価電子帯に混成する Ti 3d 軌道の占有率も変化するはずである。すなわち、K $\beta_{2,5}$  線のプロファイルにも影響すると予想した。しかし、入射光エネルギーを K+M 殻の 2 電子励起の各閾値をはさんで変化させてもスペクトルに有意な変化は観測されなかった。この原因として、1) 価電子帯への Ti 3d 準位の混成は、本質的に非常に小さい。2) 1 光子-多電子遷移確率が非常に小さく、統計精度上の問題により有意な変化が検知できなかった。の 2 点が考えられる。よって、この問題を解決するためには、より統計精度の高い測定が必要であると考えている。

## 今後の課題

まず、当初の目的である選択励起による蛍光 X 線測定を実現し、FeTiO<sub>3</sub> 結晶の価電子帯構造に対する Ti イオンの寄与をより明確化する。そして、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub> 固溶体の磁性半導体特性のさらなる向上を目指し、その指針を得る。

## 参考文献

- 1) P. Padmini, M. Pulikkathara, R. Wilkins, and R.K. Pandey, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 586.
- 2) W.H. Butler, A. Bandyopadhyay, and R. Srinivasan, J. Appl. Phys. **93** (2003) 7882.
- 3) T. Fujii, M. Sadai, M. Kayano, M. Nakanishi, and J. Takada, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **746** (2002) Q6.10.
- 4) T. Fujii, M. Kayano, Y. Takada, M. Nakanishi, and J. Takada, J. Magn. Magn. Mat., in press.

## 発表論文

- [1] 藤井達生, 栢野真和, 高田裕輔, 中西真, 高田潤, 伊藤嘉昭, 木村昌弘, M.A.Vlaicu, 吉川英樹, 福島整, 田中彰博, 日本物理学会 2003 年秋季大会(口頭発表).
- [2] 栢尾達紀, 大橋浩史, 伊藤嘉昭, M.A.Vlaicu, 福島整, 藤井達生, 山下満, 日本物理学会第 59 回年次大会(口頭発表).

## キーワード

- ・イルメナイト

チタン鉄鉱とも呼ばれ、化学式 FeTiO<sub>3</sub> で与えられる三方晶系の結晶である。地殻上に大量に産し、定比組成のものはネール温度 55K の反強磁性体である。

- ・磁性半導体

伝導電子のスピンの方向に偏極している半導体であり、電子の持つスピンと電荷の二つの

自由度の相乗効果を利用した新しいデバイス材料への応用が期待されている。

- ・高分解能蛍光 X 線分析

試料に X 線を照射し、発生する特性 X 線进行分析する方法。特性 X 線のピークの形状を、エネルギー分解能を細かくし、高精度で求めることで、単なる元素分析にとどまらず、元素が置かれている環境、すなわち化学状態分析が可能となる。