

光電子分光法によるヘマタイト-イルメナイト固溶体の電子構造解析
Electronic structures of hematite-ilmenite solid solutions by photoelectron spectroscopy

藤井 達生^a, 栢野 真和^a, 高田 裕輔^a, 山下 美樹^a, 伊藤 嘉昭^b, ブライク アウル ミハイ^c,

木村 昌弘^c, 吉川英樹^c, 福島 整^c

T. FUJII^a, M. KAYANO^a, Y. TAKADA^a, M. YAMASHITA^a, Y. ITO^b, A. M. Vlaicu^c,

M. KIMURA^c, H. YOSHIKAWA^c, and S. FUKUSHIMA^c

^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

^a Faculty of Engineering, Okayama Univ., ^b Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.,

^c National Institute of Material Science

イルメナイト型結晶構造を持つ各種チタン酸化物について、高エネルギー励起によるバルク敏感な XPS 測定を実施し、酸化物中の Ti イオンの電子状態を比較検討した。FeTiO₃ は、他のイルメナイト型チタン酸化物とは異なり、Ti₂O₃ と同様に、価電子帯のフェルミ端近傍に状態密度を持つことが明らかになった。この原因の一つとして、Ti イオンの電子状態が Ti³⁺である可能性が考えられる。

Electronic structures of various titanium oxides with the ilmenite structure were investigated by using a bulk-sensitive x-ray photoelectron spectroscopy with high-energy photon excitation. The valence band spectra of FeTiO₃ as well as Ti₂O₃ had small peaks just beside the Fermi level, but other titanium oxides with the ilmenite structure did not have shallow peaks. The results suggested the possibility of the Ti³⁺-like states in FeTiO₃.

緒言

α -Fe₂O₃-FeTiO₃系固溶体は、その両端組成の α -Fe₂O₃ と FeTiO₃ が反強磁性絶縁体であるにもかかわらず、中央組成近傍では強いフェリ磁性を示すことが知られており¹⁾、また Fe³⁺と Fe²⁺の混合原子価状態を生じることで、高い電気伝導性を示す²⁾。近年のバンド計算によると、固溶体中の伝導電子は強くスピン偏極しており、室

温以上の高いキュリー温度を持つ新規な磁性半導体材料となることが予想されている³⁾。さらに、Fe 及び Ti はいずれも環境にやさしい無害な元素であることから、環境調和型の機能性材料としての展開も期待されている。しかし、 α -Fe₂O₃-FeTiO₃系固溶体がフェリ磁性を示すためには、結晶の c 軸方向に Fe²⁺と Ti⁴⁺イオンが交互に配置する規則構造(空間群 R $\bar{3}$)をとる必要がある。我々

は、そのような規則構造をもつ固溶体エピタキシャル薄膜を、反応性蒸着法やスパッタ法を用いて作製することに初めて成功し^{4,5)}、デバイス化の可能性を切り開いた。

ところで FeTiO_3 におけるTiの電子状態は、従来、単純な Ti^{4+} であると考えられてきた。しかし、種々の Ti^{4+} 酸化物について、高分解能蛍光X線分光分析(XRF)を実施したところ、 FeTiO_3 のTi特性X線は、他の Ti^{4+} 酸化物のスペクトルとわずかに異なっており、 Ti^{3+} 的な特徴を一部示すことが判明した。そこで本研究では、固溶体薄膜の電子状態の解明に先立ち、まずその基礎となる FeTiO_3 結晶の電子状態をX線光電子分光法(XPS)により検討することとした。

通常のAlターゲット(1487 eV)やMgターゲット(1254 eV)を使用するXPS測定と比較して、高エネルギー励起によるXPS測定は、光電子の運動エネルギーが大きく平均脱出深度が大きいため、試料表面の状態に影響されないバルク敏感なスペクトルを得ることが可能である。そのため、 FeTiO_3 のようにその電子状態が酸素の化学量論組成等、組成変化や構造変化に非常に敏感であり、スパッタクリーニング等の表面清浄化が容易に実施できない試料について、高エネルギー励起によるXPS測定は非常に適している。

よって本研究では、 FeTiO_3 と同じイルメナイト型結晶構造をもつ一連の Ti^{4+} 酸化物について、高エネルギー励起によるXPS測定を実施し、 FeTiO_3 単結晶試料のXPSスペクトルと比較した。比較にあたっては、とりわけ価電子帯付近のスペクトルに注目して測定するとともに、Tiの内殻準位スペクトルの形状やケミカルシフトから、Tiの電子状態について系統的に解析することを目的とした。

実験

XPS測定は、SPring-8のビームラインBL-15XUに設置の大型角度分解X線光電子分光装置(DAPHNIA)により実施した。アナライザーは、運動エネルギー4800 eVまでの光電子を検出可能であり、価電子帯の高分解能スペクトルを得るため、入射X線エネルギーは4750 eVとした。試料は、 Ti_2O_3 、 MgTiO_3 、 FeTiO_3 、 NiTiO_3 の各粉末成型体および FeTiO_3 単結晶である。試料はいずれも絶縁体であるため中和銃を使用し、吸着カーボンのピーク(C 1s = 284.6 eV)を基準として帯電補正を行なった。

結果および考察

図1に、各試料のTi 2p準位のXPSスペクトルを示す。各試料は、いずれも同じイルメナイト型(コランダム型)構造をとっており、TiイオンはOイオンで構成された六方最密充填構造の八面体位置を占有する。また、Tiイオンの形式化数は Ti_2O_3 が Ti^{3+} 、その他の酸化物は Ti^{4+} である。

Ti_2O_3 は化学量論組成の試料を得ることが非常

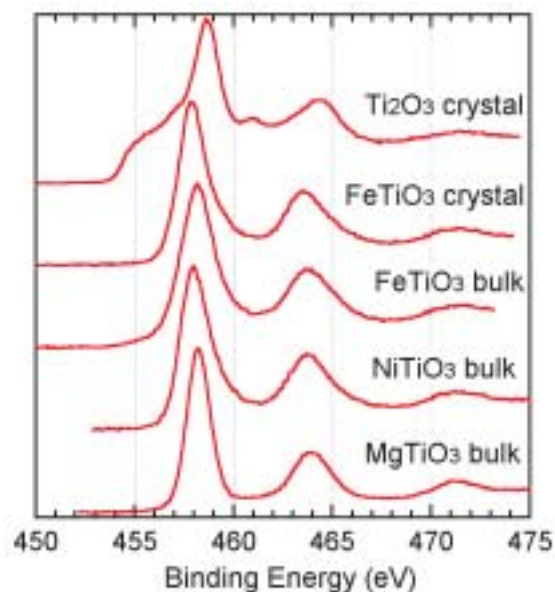


Fig.1 Ti 2p core-level XPS spectra of Ti_2O_3 , MgTiO_3 , FeTiO_3 and NiTiO_3 powder samples and a FeTiO_3 single crystal.

に難しく、低結合エネルギー側に出現した弱いショルダーピークは試料内部の酸素欠損の影響による Ti^{2+} 成分の生成によるものと思われる。そのため、メインピーク位置から判断した Ti 2p 準位の化学シフトは、Ti イオンの形式価数の差にかかわらず、 Ti_2O_3 と $MTiO_3$ (M=Mg, Fe, Ni) でほぼ一定値を示し、また、3 種類の $MTiO_3$ についても M イオンの違いによる化学シフトの系統的な変化は観察されなかった。すなわち、Ti 2p 準位の化学シフトから Ti イオンの化学状態を判断することは困難であった。

次に図 2 に各試料の価電子帯付近の XPS スペクトルを示す。各試料特有の特徴的なスペクトル形状が、価電子帯の立ち上がりに現れており、 Ti_2O_3 と $FeTiO_3$ 試料ではフェルミ端近傍に小さく状態密度が出現した。またこの準位は、 $FeTiO_3$ の粉末成型体と単結晶のいずれにも出現しており、格子欠陥等に由来する不純物準位ではなく、本質的に $FeTiO_3$ に存在する準位であると言える。すなわち、 $FeTiO_3$ 中の Ti イオンは、 Ti_2O_3 と同様、 Ti^{3+} の化学状態にある可能性を示唆した。しかし、

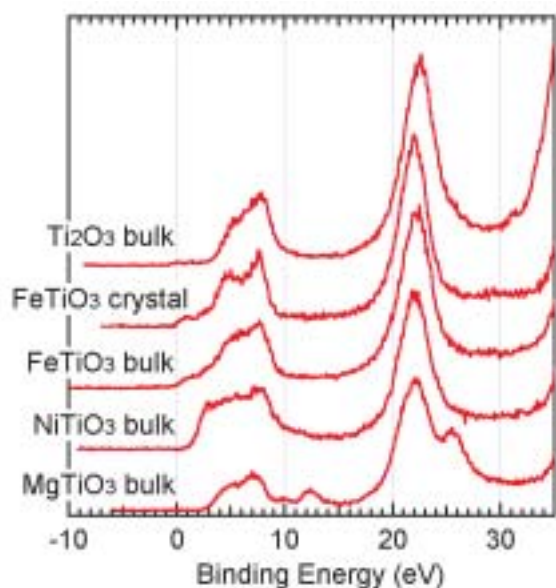


Fig.2 Valence-band XPS spectra of Ti_2O_3 , $MgTiO_3$, $FeTiO_3$ and $NiTiO_3$ powder samples and a $FeTiO_3$ single crystal.

Fe^{2+} イオンも同様にフェルミ端近傍に準位を持つことが知られており、この準位が真に Ti^{3+} によるものか、より厳密な解析が必要である。

今後の課題

$FeTiO_3$ 中の Ti イオンの化学状態を判断するためには、フェルミ端近傍に現れた状態密度の帰属を決定することが鍵となる。そこで共鳴励起を利用した XPS 測定などサイト選択的な分光測定を実施することで、その帰属を決定し、Ti イオンの化学状態を明らかにしようと考えている。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962), 1835.
- 2) Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **13** (1958), 37.
- 3) W.H. Butler, A. Bandyopadhyay, and R. Srinivasan, J. Appl. Phys. **93** (2003), 7882.
- 4) T. Fujii, K. Ayama, M. Nakanishi, and J. Takada, J. Magn. Soc. Jpn. **22** S1 (1998), 206.
- 5) T. Fujii, *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **623** (2000), 191.

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).

キーワード

・イルメナイト

チタン鉄鉱とも呼ばれ、化学式 $FeTiO_3$ 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が一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。

- ・X線光電子分光法

試料にX線を照射し、そこから放出される二次電子のエネルギーを分析することで試料内部の電子の束縛状態、すなわち化学結合状態を知ることができる。