

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 ilmenite related Ti oxides by selective x-ray emission or absorption spectroscopy

藤井達生¹⁾, 高田裕輔¹⁾, 上藤弘明¹⁾, 橋本英樹¹⁾, 伊藤嘉昭²⁾, 枡尾達紀²⁾, 大橋浩史²⁾,
堀口大輔²⁾, A. M. ブライク³⁾, 吉川英樹³⁾, 福島整³⁾
T. Fujii¹⁾, Y. Takada¹⁾, H. Uefuji¹⁾, H. Hashimoto¹⁾, Y. Ito²⁾, T. Tochio²⁾, H. Oohashi²⁾,
D. Horiguchi²⁾, A. M. Vlaicu³⁾, H. Yoshikawa³⁾, S. Fukushima³⁾

¹⁾ 岡山大学, ²⁾ 京都大学, ³⁾ 物質・材料研究機構

¹⁾ Okayama University, ²⁾ Kyoto University, ³⁾ National Institute of Material Science

新規な磁性半導体として期待される FeTiO₃ 系固溶体について、固溶体中の Ti イオンの電子状態を解明する目的で、Ti₂O₃、MgTiO₃、FeTiO₃ の各試料について、Ti Kβ線の高分解能二結晶蛍光 X 線分析を実施した。蛍光 X 線分析は、Ti K 吸収端の微細構造にあわせて励起光エネルギーを変化させる選択励起の手法を用い、発生する Ti Kβ線のサテライト構造や化学シフトのエネルギー依存性を検討した。その結果、Ti Kβ線の化学シフトは、試料中の Ti イオンの電子状態を反映した異なるエネルギー依存性を示すことが明らかとなった

High-resolution Ti Kβ x-ray fluorescence spectra of Ti₂O₃, MgTiO₃, and FeTiO₃ were measured by using a double crystal monochromator in order to obtain the electronic structures of Ti ions in FeTiO₃ solid solution system, which was expected to be a candidate of new magnetic semiconductors. The satellite structure and chemical shifts of Ti Kβ fluorescence lines were discussed as a function of the x-ray excitation energies corresponding to the x-ray absorption fine structures of the Ti K-edge. The energy dependence of the chemical shifts of the Ti Kβ lines reflected the difference in the electronic states of Ti ions in various titanium oxides.

緒言

α-Fe₂O₃(ヘマタイト)-FeTiO₃(イルメナイト) 固溶体は、その両端組成が反強磁性絶縁体であるにもかかわらず、中間組成領域でフェリ磁性電気伝導性を示す興味深い材料である¹⁾。

しかも、近年報告されたクラスタ分子軌道計算によると、固溶体の伝導電子は完全にスピン偏極しており、Ti 組成を制御した固溶体秩序相を実現することで T_C=700℃にも達する高温磁性半導体の可能性を秘めている²⁾。

ところで、 α - Fe_2O_3 - 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ている^{3,4)}。

そこで本研究では、固溶体薄膜の電子状態の解明を目的として、まずはその基本となる FeTiO_3 結晶中の Ti イオンの電子状態を明らかにすることを試みた。Ti イオンの電子状態の解明にあたっては、Ti の原子価殻(M 殻)電子を含む遷移である Ti $\text{K}\beta$ 線に注目し、二結晶分光器による高分解能測定を実施する。蛍光 X 線測定は、目的とする FeTiO_3 にくわえて、 Ti^{3+} イオンの標準として Ti_2O_3 を、 Ti^{4+} イオンの標準として MgTiO_3 を測定し、比較する。これら 3 種類の酸化物は、いずれも同じコランダム型(イルメナイト型)結晶構造をとることから、スペクトルの変化は純粋に Ti イオンの化学状態変化を反映するものと思われる。また、蛍光 X 線の励起エネルギーを、Ti K 吸収端近傍の微細構造に対応させて変化させることで、より敏感に Ti イオンの化学状態変化を捉え、励起エネルギーに依存したサイト選択的な蛍光 X 線分析を実施する。

実験

高分解能蛍光 X 線測定は BL-15XU に設置した二結晶分光器で実施した。試料は、 FeTiO_3 、 MgTiO_3 、 Ti_2O_3 の各粉末成型体であり、蛍光 X 線測定に先立ち、まず、各試料の Ti K 吸収

端の蛍光 XANES スペクトルを Ti $\text{K}\alpha$ 線により測定した。光源は、高輝度・高分解能ミラーレス・アンジュレータから放射される準単色光を $\text{Si}(111)$ 二結晶分光器で単色化したものである。次に、各試料について、XANES スペクトルの吸収ピークに合わせて励起光エネルギーを選び、種々の吸収ピーク位置における一連の Ti $\text{K}\beta$ 線スペクトルを測定した。Ti $\text{K}\beta$ 線スペクトルの測定は、波長分散法により $\text{Ge}(111)$ 二結晶分光器を使用して行った。測定時の試料室及び分光器を含む全光学系の真空度は 10^{-3}Torr であった。

結果及び考察

Ti K 吸収端の XANES スペクトルの一例として FeTiO_3 試料のスペクトル Fig. 1 に示す。スペクトルには、Ti イオンの電子軌道を反映した微細構造が出現している。次に、各吸収ピークに対応する励起エネルギーにおいて試料を励起し、サイト選択的な Ti $\text{K}\beta$ 線スペクトルを得たので、その代表的な結果を Fig. 2 に示す。Ti $\text{K}\beta$ 線の強度は、吸収端をはさんで励起エネルギーを下げるに従い、急激に減少する。くわえて、励起エネルギーの低下とともに、スペクトルが全体的に高角度側(低エネルギー側)にシフトすることも分かった。

そこで、これら FeTiO_3 、 MgTiO_3 、 Ti_2O_3 の 3 つの試料について、観測された Ti $\text{K}\beta_{1,3}$ 線のエネルギーと、励起エネルギーを変化させた場合のそのエネルギーシフト量を求めたのでその結果を Fig. 3 に示す。特性 X 線の化学シフトは、イオンの電子密度すなわち価数を反映すると考えられているが、励起エネルギーを変化させた場合のエネルギーシフト量についても、化学シフトと同様の傾向が見ら

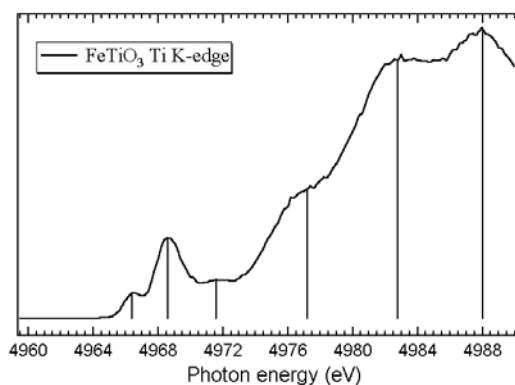


Fig. 1 Ti K-edge x-ray absorption spectrum of FeTiO_3 measured by the Ti $K\alpha$ fluorescence.

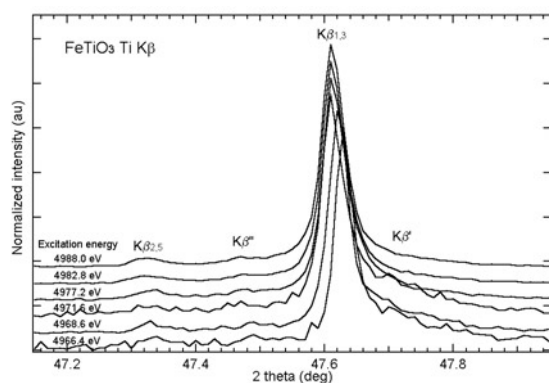


Fig. 2 High-resolution Ti $K\beta$ fluorescence spectra of FeTiO_3 as a function of the excitation energy.

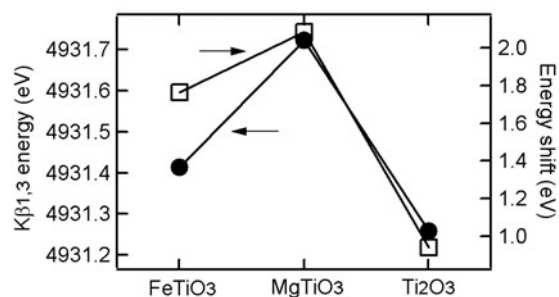


Fig. 3 Ti $K\beta_{1,3}$ line position and its energy shift between the main and pre-edge excitation of various titanium oxides.

れた。また、 FeTiO_3 中の Ti イオンについて、これらの値は、 MgTiO_3 と Ti_2O_3 の中間的な値を示しており、 FeTiO_3 中の Ti イオンは典型的な Ti^{4+} に比較して高い電子密度を持つものと考えられる。

ところで Ti $K\beta$ 線スペクトルは、主線である $K\beta_{1,3}$ にくわえて、 $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta'$ 、 $K\beta''$ などのサテライト線を伴っている。これらサテライト線は、原理上、主線に比べて価電子帯の構

造をより強く反映することから、その位置や強度が励起エネルギーに依存してどのように変化するかという点も非常に興味ある。残念ながら今回の実験では、時間の都合上、十分な強度のスペクトルを得ることができず、サテライト線の構造まで踏み込んだ議論できなかった。今後の更なる実験が望まれる。

今後の課題

選択励起による特性 X 線発生の計算モデルを確立し、本研究で観測した Ti $K\beta_{1,3}$ 線の励起エネルギー依存性を再現することを試みる。また、それにより FeTiO_3 中の Ti イオンの電子状態をより正しく理解し、物性との関連を探る。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962) 1835.
- 2) P. Padmini, M. Pulikkathara, R. Wilkins, and R.K. Pandey, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 586.
- 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., **272-276** (2004) 2010.

発表論文

- [1] 藤井達生, 朽尾達紀, 大橋浩史, 伊藤嘉昭, V. A. Mihai, 福島整, 山下満, SPring8 利用者懇談会・2004 年度原子分光研究会 (口頭発表)