

ヘマタイトーイルメナイト固溶体の磁気円二色性スペクトル

Magnetic Circular Dichroism of the Hematite-ilmenite Solid Solution System

藤井達生^a、高田裕輔^a、山下美樹^a、橋本英樹^a、中村哲也^b、小林啓介^b

Tatsuo Fujii^a, Yusuke Takada^a, Miki Hashimoto^a, Hideki Hashimoto^a,
Tetsuya Nakamura^b, and Keisuke Kobayashi^b,

^a岡山大学、^b高輝度光科学研究センター

^aOkayama Univ., ^bJASRI

本研究では、 FeTiO_3 (イルメナイト)- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)固溶体の元素選択的な電子状態や磁性を、X線磁気円二色性スペクトル(XMCD)により検討した。その結果、本系固溶体の磁性は、主として Fe^{2+} イオンが担っているが、同時に非磁性イオンである Ti^{4+} にも明瞭な磁気分極が誘起されていることが判明した。すなわち、 FeTiO_3 中の Ti^{4+} イオンはFe 3dとの混成により、従来の Ti^{4+} 化合物には見られない高い3d電荷密度を持つことが明らかになった。

Element selective electronic and magnetic structures for a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) - FeTiO_3 (ilmenite) solid solution system are surveyed by x-ray circular dichroism (XMCD) spectroscopy. The magnetization of this solid solution system is mainly contributed by the Fe^{2+} ions. Besides the XMCD spectra at Ti $L_{2,3}$ edges showed clear magnetic polarization of Ti^{4+} ions in $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ in spite of nonmagnetic natures of Ti^{4+} ions in common sense. These results clearly suggested that the Ti ions in $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ had some 3d electron densities caused by the Fe 3d - Ti 3d hybridization.

緒言

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - FeTiO_3 固溶体は、両端組成の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と FeTiO_3 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強いフェリ磁性と電気伝導性を示すことが知られている¹⁾。くわえて近年の理論計算によると、 $T_c \sim 900\text{K}$ の高温磁性半導体となる可能性も示唆されており、次世代のスピン트로ニクス材料としても関心を集めている²⁾。

ところで、従来の単純化されたモデルによ

ると、本系固溶体の磁性や電気伝導性は、反強磁性体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の片方の磁気副格子を Ti^{4+} が置換することで生じる。すなわち、磁性イオンである Fe^{3+} を、非磁性イオンである Ti^{4+} で置換することにより片方の副格子磁化が大きく減少し、フェリ磁性が出現する。また、それと同時に、もう片方の磁気副格子の Fe^{3+} の一部は Fe^{2+} に還元され、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価を生じるため電気伝導性を持つ。そして3d電子を持たない Ti^{4+} は、固溶体の磁性や

電気伝導性に直接的には関与しないと考えられてきた。しかし、 Fe^{2+} のみに磁気モーメントを仮定した場合に説明できない磁気構造の揺らぎが、 FeTiO_3 単結晶の中性子線回折パターンで見出されており、Ti イオンにも磁気モーメントが存在している可能性がある³⁾。くわえて我々は、 FeTiO_3 の高分解能蛍光 X 線測定の結果、得られた Ti $\text{K}\alpha$ 線および $\text{K}\beta$ 線のケミカルシフトや半値幅、サテライト線強度などから、 FeTiO_3 中の Ti は単純な Ti^{4+} の化学状態ではなく、 Ti^{3+} と Ti^{4+} の中間的な化学状態にある可能性を示している⁴⁾。

そこで本研究では、化合物の構成イオンがもつ磁性や電子状態を元素選択的に評価することが可能な X 線磁気円二色性(XMCD)スペクトルに注目し、Ti- $\text{L}_{2,3}$ 吸収端および Fe- $\text{L}_{2,3}$ 吸収端の XMCD より、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ 固溶体の磁気構造や電子構造を詳細に解明することを目的とした。

実験

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ 固溶体の XMCD 測定は、BL25SU の電磁石 MCD 装置を用いて行った。試料は、固相反応法により作製した 4 種類の異なる組成の $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.4, 0.7, 0.8, 1.0$) 粉末焼結体であり、それらが目的とする固溶体単相であることは、あらかじめ X 線回折法で確認した。測定に際しては、細長い棒状に加工した焼結体試料を、超高真空($\sim 10^{-7}$ Pa)に保たれた MCD 測定チャンバー中に導入し、チャンバー内で破断することで、清浄な試料表面を得た。

XMCD 測定は、印加磁場 ± 1.9 T において、低ノイズかつ高精度の試料電流測定が可能な偏光反転モードで実施した。そして、磁場反

転時のデータと平均化することで、偏光反転時のオフセットを除去したスペクトルを得た。

入射 X 線は、試料表面にほぼ垂直であり、印加磁場方向に平行である。また、磁気転移温度(T_C)近傍での XMCD スペクトルの変化を観測するため、室温 ~ 50 K の範囲で試料温度を変化させ、XMCD 測定を実施した。

結果及び考察

$\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 組成の試料について、50 K における Fe $\text{L}_{2,3}$ 吸収端の吸収スペクトル(XAS)ならびに MCD スペクトルを図 1 に示す。 $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ は、 T_C =約 220 K のフェリ磁性であり、 $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 中の Fe イオンは、 T_C 以下で非常に大きな磁気分極を持つことが期待される。ところで、原子価モデルによると $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ の化学状態は、 $\text{Fe}^{3+}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.8}\text{Ti}^{4+}_{0.8}\text{O}_3$ となり、Fe L_3 吸収端の XAS に見られる 2 本の構造は、それぞれ、 Fe^{2+} (708.5 eV) と Fe^{3+} (710.1 eV) に対応している。そして興味深いことに、MCD スペクトルは、主として Fe^{2+} ピー

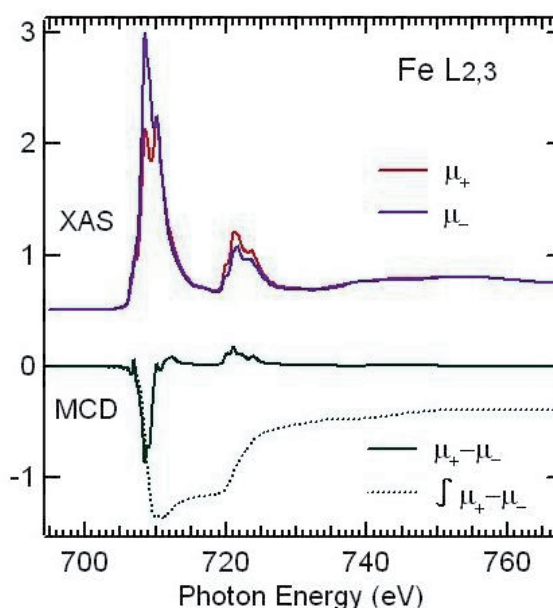


Fig.1 XAS and MCD spectra for the Fe $\text{L}_{2,3}$ absorption edges of $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ measured at 50 K

クからのみ強く出現しており、 Fe^{3+} ピークにはほとんど存在しない。すなわち、 $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ の磁気モーメントは、主として Fe^{2+} イオンのみに由来しており、 Fe^{3+} イオンの寄与は無いことがわかる。そしてこの結果は、固溶体中の Fe^{3+} イオンのスピンは、反強磁性的に互いに打ち消しあうという従来の単純化されたモデルとも一致した。

一方、図2には、同様に $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 組成の試料について、50 Kで測定したTi $L_{2,3}$ 吸収端のXASならびにMCDスペクトルを示す。Ti $L_{2,3}$ 吸収端のXASスペクトルは、 TiO_2 など6配位型の Ti^{4+} 酸化物と同様のピーク形状をしており、固溶体中のTiイオンの化学状態は本質的に Ti^{4+} であると考えられる。しかし、 Ti^{4+} イオンは d^0 電子配置であり、本来、非磁性であるにも関わらず明瞭なMCDピークが観測されており、 Ti^{4+} イオンに大きな磁気分極が誘起されていることが判明した。また、軌道総和則をMCDスペクトルに適用したところ、 Fe^{2+} と Ti^{4+} の軌道磁気モーメントは反平行に結合していることが分かった。すなわち、

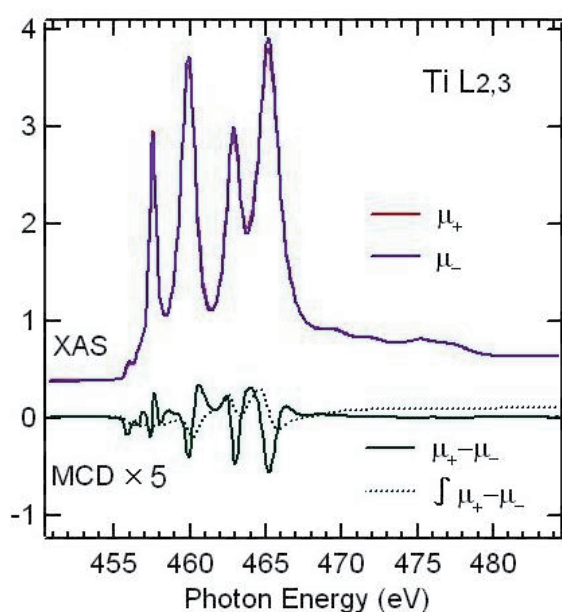


Fig.2 XAS and MCD spectra for the Ti $L_{2,3}$ absorption edges of $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ measured at 50 K.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ 固溶体においては、他の Ti^{4+} 化合物とは異なり、 Ti^{4+} の 3d 軌道と Fe^{2+} の 3d 軌道の間で混成が生じ、Ti イオンが大きな 3d 電子密度を持つ可能性が示唆された。

今後の課題

Ti $L_{2,3}$ 吸収端の MCD スペクトルの場合、スピン-軌道相互作用が小さいため L_2 と L_3 の分裂が小さく、しかも、そこに大きな結晶場分裂が加わるためスペクトルの形状が複雑となり、スピン総和則が単純には適用できない。そのため、Ti 3d 電子密度等をより定量的に評価するためには、スペクトルの理論解析が必須であり、理論家を巻き込んだ結果の解析が必要である。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962) 1835.
- 2) W. H. Butler, A. Bandyopadhyay, and R. Srinivasan, J. Appl. Phys. **93** (2003) 7882.
- 3) H. Kato, J. Phys. C **19** (1986) 6993.
- 4) 藤井、高田、上藤、橋本、伊藤、栃尾、大橋、堀口、Vlaicu, 吉川、福島、Nano-technology in SPring-8 研究成果報告書、**5** (2004) 30.

論文発表状況・特許状況

- [1] 藤井、山下、藤森、齋藤、中村、小林、高田、日本物理学会第 61 回年次大会 発表予定
- [2] T. Fujii, M. Yamashita, S. Fujimori, Y. Saitoh, T. Nakamura, K. Kobayashi, and J. Takada, submitted to International Conference on Magnetism 2006, Kyoto.

キーワード

- ・スピントロニクス材料

電子のスピンを積極的に利用した電子材料のこと。高いキュリー温度を持ち、一方向に完全にスピン偏極した伝導電子を持つ半金属磁性体や磁性半導体の開発が望まれている。