

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	放射光X線異常分散効果によるマグネタイト系フェライトでの電荷秩序と相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	豊田文紫
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4110号, 授与年月日:1999年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4110号, Conferred date:1999/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 10 年度学位論文

放射光 X 線異常分散効果によるマグネタイト系
フェライトでの電荷秩序と相転移の研究

東京工業大学
総合理工学研究科 材料科学専攻

豊田 丈紫

目次

第 1 章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	研究の背景	3
1.2.1	マグネタイトと電荷整列相転移	
1.2.2	マグネタイト系スピネルフェライト	
1.2.3	XMCD と磁気光学効果	
1.2.4	X 線回折と異常散乱効果	
1.3	研究目的	7

第 2 章 試料

2.1	混合原子価状態	15
2.2	マグネタイト系フェライトの結晶構造と磁性	16
2.3	XANES および XMCD 吸収スペクトル用粉末試料	18
2.4	単結晶 X 線回折実験用試料	18
2.5	合成単結晶の評価	20

第 3 章 実験装置

3.1	封入管型四軸回折装置	26
3.2	シンクロトロン放射光	27
3.3	放射光施設 BL-3A	28
3.3.1	光学系	
3.3.2	計測器系	
3.4	放射光施設 BL-10A	32
3.4.1	光学系	
3.4.2	垂直型 4 軸回折計	
3.4.3	低温装置	

第 4 章 Fe^{2+} , Fe^{3+} イオン間での原子価差コントラスト法の導入

4.1	概要	44
4.2	理論	46
4.2.1	X 線の電荷による散乱	
4.2.2	X 線異常散乱因子	
4.2.3	原子価と化学シフト	

4.2.4	異常散乱因子の測定法	
4.2.5	X線異常分散法と回折における席選択性	
4.3	実験	52
4.3.1	Fe <i>K</i> 吸収端近傍でのエネルギー軸の定義	
4.3.2	Fe <i>K</i> 吸収端近傍の 7 波長での回折実験	
4.3.3	最小二乗法を用いた各サイトの <i>f</i> ' の精密化	
4.4	結果と考察	54
4.4.1	サイト分離された反射強度のエネルギー依存性	
4.4.2	構造精密化による各サイトの <i>f</i> ' の導出	
4.5	まとめ	57

第 5 章 XMCD 測定による Fe²⁺ の席占有アサインメントと磁気構造

5.1	概要	80
5.2	理論	82
5.2.1	光の偏光	
5.2.2	磁気円二色性の現象論	
5.2.3	磁気円二色性における電子論	
5.3	実験	89
5.3.1	XAFS 測定	
5.3.2	XMCD 測定	
5.4	結果と考察	90
5.4.1	XANES スペクトル	
5.4.2	XMCD スペクトル	
5.4.3	MCXD スペクトルにおける Fe ²⁺ イオンの影響	
5.4.4	XMCD スペクトルにおける Fe ³⁺ イオンの影響	
5.4.5	B サイト中の配位環境と Fe イオンの遷移	
5.5	まとめ	96

第 6 章 Verwey 転移点近傍でのマグネタイト超格子反射の臨界散乱

6.1	概要	117
6.1.1	はじめに	
6.1.2	T _V 近傍における臨界現象	
6.1.3	マグネタイトの不定比性および不純物効果	
6.2	実験	121
6.2.1	単結晶試料	
6.2.2	データ測定	

6.3	結果と考察	122
6.3.1	化学量論組成 Fe_3O_4 の反射強度の温度依存性	
6.3.2	Ni 添加マグネタイトでの反射強度の温度依存性	
6.4	まとめ	124
第 7 章 低温相単結晶構造解析と原子変位モデルの構築		
7.1	概要	145
7.1.1	はじめに	
7.1.2	T_V より高温側での原子変位	
7.1.3	低温相の対称性と変位モデル	
7.2	実験	148
7.2.1	マグネタイト低温相の単結晶回折強度測定	
7.3	結果と考察	148
7.3.1	マグネタイト低温相のオリエンテーションマトリックスの導出	
7.3.2	反射強度分布	
7.3.3	低温相の対称性	
7.3.4	低温相についての原子変位モデルの構築	
7.4	まとめ	153
第 8 章 原子価差コントラスト法によるマグネタイト電荷規則配列の検証		
8.1	概要	166
8.1.1	はじめに	
8.1.2	B サイトにおける 1:1 規則配列	
8.2	実験	168
8.2.1	Fe K 吸収端近傍での超格子反射強度の測定	
8.2.2	吸収端 2 波長による 3 次元回折強度データ収集	
8.2.3	Fe K 吸収端での禁制反射強度の測定	
8.3	結果と考察	170
8.3.1	044 反射および 047/2 反射のエネルギー依存性	
8.3.2	高温相禁制反射の強度エネルギー依存性	
8.3.3	イオン配列モデルによるエネルギー依存性の再現	
8.4	まとめ	175
第 9 章 総括		
		193
謝辞		196

第 1 章

序論

1.1 はじめに

最近物性科学的興味が持たれている強相関電子系ではその中心的な役割を 3d 遷移金属が担っている。銅酸化物による高温超伝導の発見は、従来にない高温で 3d 遷移金属酸化物において超伝導が発現したという意味で物質科学上極めて重要である。また、ペロブスカイト型の Mn 酸化物による巨大磁気抵抗効果は、室温において電気伝導を磁場でコントロールできることから実用化の観点からも注目されている。このような物質は、基礎物性物理という面から重要視されるばかりでなく電子機能材料における工学的応用の可能性という点で材料科学的にも興味ある研究テーマとなっている。これらの物性は 3d 遷移金属の電荷をコントロールすることで多彩な変化を示す。すなわち主にキャリアのドーピングによる価数制御を行うことでその性質は大きく変化する。このとき結晶内には異なる価数状態が共存している。

3d 遷移金属酸化物は多彩な物性を示すことが知られているものの、その複雑な相互作用ゆえに理論的な取り扱いが困難である。これらはすべて強い電子－格子相互作用、つまり電子相関を考慮する必要があるためである。そのような中で遷移金属スピネル型フェライトはフェリマグネティズムとして知られており、実用上からも遷移金属酸化物としてはいち早く酸化物磁性材料として電子材料の一端を担ってきた。その理由としては、結晶中の鉄イオンによる電子構造が簡潔に理解されるために、その物性、特に磁性が容易に制御できたことが挙げられる。つまり結晶構造と磁性イオンが密接に結びつく電子・磁気構造の理解が、多彩な物性をコントロールする要だったのである。マグネタイト Fe_3O_4 は、スピネル型フェライトに属しており、鉄イオンのみで構成されるという意味で究極のフェリ磁性体と考えられる。そして、他のスピネル型フェライトとは異なる物性を示す。最大の特徴は化学量論組成に

において混合原子価状態が成り立っており、室温にて高い電気伝導率を持っていることである。その主因は、スピネル構造中の六配位・八面体 B サイト中にある Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンであり、それらのイオン間で速い電子の受け渡し(ホッピング)にある。もう一つの特徴は、マグネタイトのみが Verwey 転移点 ($T_V \approx 123 \text{ K}$) を持つことである。このとき結晶中で強磁性を保ったまま絶縁体へと相転移する。これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子のホッピングの凍結を、つまり電荷秩序化状態の発生を意味する。これらの現象もマグネタイトのもつ強い電子相関の結果であり、その物性を理解することは強相関電子系の物性を理解する上でも重要である。しかしながらマグネタイト低温相における電荷秩序配列は Verwey 転移が発見されてから現在に至る約 50 年もの長い間、決定的なモデルが得られていない。

固体内の特性の多くは結晶中の電子の挙動に直接依存しており、それらを定義する指標としては

電気伝導: 金属や半導体の性質

光学的性質: 光の吸収や放出と光化学反応

磁氣的性質: 常時性, 強磁性, 反強磁性

などが挙げられる。よって固体の電子・磁気構造を調べることはその物質の物性を理解する上で非常に重要である。また光学的性質は物質固有の現象であり、目的とする物質の情報を得るための有効な手段となる。

シンクロトロン放射光 X 線は高輝度、波長可変、偏光性といった従来の X 線や研究室系の線源からは得られない優れた特性を持っている。この線源を用いれば X 線回折から精密な電子密度が得られ、吸収スペクトルから固有物質の電子状態の情報が得られ、円偏光を用いた二色性から結晶内の磁気構造の描像が得られる。放射光は目的に合った入射線源に整形することで物質と様々な相互作用を示す。それぞれの特徴を用いた実験結果を用いると固体内における電子の振る舞いを多角的に調べ上げることができ、多くの物性情報が得られる。このような背景から放射光線源を用いた物性研究は現在盛んに行われている。本研究はシンクロトロンの特徴を用いてマグネタイトの電子状態、磁気状態を調べ、相転移と電荷秩序状態を解明することを目指した。

1.2 研究の背景

1.2.1 マグネタイトと電荷整列相転移

最近, 高温超伝導体構造酸化物の $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=1/8$)や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/2, 1/3$)^{1,2)}, また, ペロブスカイト構造を持つ酸化物の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=2/3$)や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_3$ ($x=1/2$)³⁻⁵⁾において電荷整列相転移が発見された. 一方, スピネル構造を持つマグネタイトは T_V において電気伝導率が 2 桁以上減少することが古くから知られており (図 1-1)⁶⁾, この Verwey 転移点が電荷秩序と1:1に結び付くと考えられている. Verwey 等はこの現象に対し, B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンがそれぞれ層状に配列する電荷秩序配列モデル (Verwey order) を早くから提唱した(図 1-2)^{7,8)}. Verwey 転移による電荷秩序は後の Mössbauer スペクトル測定から, 吸収線の分裂という形で支持されている(図 1-3)⁹⁾. ただし, Verwey モデルそのものは間違いであることが, 中性子回折実験から明らかになっている.

一般に, 電荷整列相転移はそれぞれの異価イオンと酸素間の結合距離に差をつけることで原子価を捕獲すると理解されるため, 格子中に協同ゆがみを生じたり結晶格子の相変態が伴う. マグネタイトも例外ではなく T_V 以下では複雑な双晶が発生する¹³⁾. また T_V より高温側でも格子のゆがみにともなう比熱異常や散漫散乱が観察される¹⁰⁻¹²⁾. この複雑な双晶の発生や不純物効果により得られる物性値にはあいまいさが残ってしまい, 低温相の結晶構造と電荷秩序モデルが決定されずに今日まで至っている.

1.2.2 マグネタイト系スピネルフェライト

遷移金属スピネルフェライトは酸化物磁性体の中でもっとも詳しく調べられており, 一般式として



で与えられる. M には第一遷移金属である Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等が入る. スピネルフェライトの最大の特徴は, これらのイオンが複合酸化物を作ることにより様々な磁性を示すことである. この磁性はスピネル構造中の 2 つの異なるサイト, A-B 間の超交換相互作用を主な原動力として発現している. 添加する遷移金属元素は, スピネル構造中で A,B どちらか一方のサイトを好む傾向にあり, 両極端として



の 2 種類に大別される。前者を正スピネル構造タイプ、後者を逆スピネル構造タイプとよぶ。遷移金属イオンは磁性イオンであり、それぞれのイオンのもつ磁気モーメントは異なっている。よって添加元素の種類を選ぶことでスピネル構造中の A,B サイト内の鉄イオンの占有率をコントロールすることができる。その結果、磁気モーメントを制御しながら物性の変化を調べることができる。またマグネタイトにこれらの元素をドーピングすると T_V における相転移機構が様々に変化する。それは主に添加する元素の種類と量に起因しているためである。これはマグネタイトに他の遷移金属を添加すると、結晶中の Fe^{2+} の存在比が優先的に変化し、また添加元素のサイト選択性に起因して陽イオン分布が様々に変化することに由来している。この結果、結晶中のみかけのイオン半径が任意に変化して交換相互作用の大きさが変わり、電子-格子相互作用が緩和されて磁性や相転移機構に変化を及ぼすものと考えられる。

1.2.3 XMCD と磁気光学効果

放射光を含む広義の光は真空中において磁気(静磁界)により影響を受けない。しかし、物質中を伝わる場合や物質の表面で反射される場合、光は磁気(厳密には物質中の磁束)の影響を受ける。このように物質のもつ「光と磁気を結びつける作用」の中で、物質の磁気的性質が光の偏光に及ぼす影響を磁気光学効果と呼ぶ。磁気光学効果の一つである X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD) は磁性体の左右円偏光に対する吸光度の違いとして与えられる。この円偏光を用いた吸収スペクトルには、(1) スピンと軌道の磁気モーメントに対するそれぞれの寄与の分離、(2) 局所的な対称性と磁気異方性、(3) 局在化した軌道の結晶場分離などの情報が含まれており、価数の異なる 3d 遷移金属イオンの存在を知る有力な手段になり得るものと考えられる。

放射光の大きな特徴の一つに偏光性がある。特に最近の透過型移相子の開発により、直線偏光の放射光 X 線から π, σ の偏光成分を自由にかつ正確に取り出すことが出来るようになり、放射光を用いた XMCD 測定が活発化してきている。

マグネタイト系フェライトの 3d 電子は high スピン状態にあり、up スピンと down スピンの数に差が生じる。双極子遷移では基底状態と励起状態とでスピンの符号が保たれるため、

磁気円二色性が観察される。マグネタイトの磁気光学効果は 1981 年に Zhang 等によって研究されている¹⁴⁾。彼等は赤外から可視光領域に相当する 0.5~4.3 eV の Kerr 効果を測定し、誘電率の非対角成分のスペクトルを得た。これらのスペクトルが B サイト中の Fe^{2+} の遷移に帰属されると考え、 $\text{Fe } 3d \rightarrow$ 伝導体 ($4s+4p$) への許容遷移が低エネルギー域の磁気光学効果に寄与していると結論づけた。一方、放射光の高強度、白色性、偏光性が利用できるようになり、X 線から真空紫外領域におけるマグネタイトなどのフェライト系磁性体の系統的な MCD 測定なされるようになったのは最近のことである¹⁵⁻¹⁷⁾。Koide 等はマグネタイトの真空紫外における MCD 測定で L_{II} , L_{III} 吸収端に特徴的なモジュレーションを観察している^{16,17)}。また Verwey 転移点の上下の 300 K と 50 K の温度で詳細な MCD スペクトル測定を行い、バンド計算と比較してこれらのモジュレーションと転移による電子秩序との相関は弱いと結論づけている (図 1-4)。硬 X 線領域における最初の磁気円二色性研究は 1987 年に Schüts らによって Fe K 吸収端でなされた。それ以来、金属、フェライト等の様々な磁性体について XMCD 測定がなされてきている¹⁸⁾。Maruyama 等は楕円マルチポールウィグラーからの円偏光 X 線と電磁石を用いて、マグネタイトとイットリウム鉄ガーネット (YIG) の XMCD スペクトルを測定した。その結果、前吸収端近傍と主吸収端に特徴的なシグナルを観察している^{19,20)}。Harada 等はそれらのシグナルに対して Fe^{3+} のクラスター計算を行い、A サイトと B サイトのシグナルがそれぞれ前吸収端、主吸収端のシグナルを良く再現することを示した^{21,22)}。しかしながら XMCD シグナル中における Fe^{2+} の寄与についてはまったく議論されていない。配位対称性に敏感な XMCD にはマグネタイトのスペクトル中に A, B サイトの Fe^{3+} の情報と共に B サイトにおける Fe^{2+} イオンに関する情報を含んでいる。よってマグネタイト系フェライトの系統的な XMCD 測定からは A, B サイトの Fe イオン含有量によってサイト分離の情報が得られる。またマグネタイト系フェライトの固溶体からは Fe^{2+} の含有量による Fe^{2+} イオンの知見が得られる。XMCD には局在性と遍歴性に関する情報が含まれることがわかってきており、Verwey 転移における八面体サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子相関等に関する情報が得られるものと期待される。

1.2.4 X 線回折と異常散乱効果

X 線構造解析は物質内原子の空間分布を決定する最も直接的な方法であり、その回折強度は運動学的回折理論を適用することで非常によく説明できる。このため材料科学的な

立場からも、相の同定から多成分系や複雑な物質構造を解析する手段として X 線結晶構造解析は現在でも広く用いられている。しかし、対象とする物質内に原子番号が近い元素が 2 種類以上存在する場合には、X線散乱能の差が得られないことによりその同定が一般に困難であった。そして、これらの弱点に対しては中性子線回折が相補的な役割を果たしてきた。しかし放射光X線の出現により、高強度の連続光という特徴を生かし、目的元素の吸収端近傍の X 線で異常分散効果を用いることで X 線結晶学の新たな可能性を広げてきた。X 線異常分散効果を回折法に利用し成功を収めた方法には、たんぱく質の位相問題を解く MAD 法や近接原子番号の原子を区別する X 線コントラスト法がある。後者は吸収端近傍での異常散乱因子の大きな変化を利用し、元素間での X 線散乱能に大きな差をつけ互いを区別する手法である。特に X 線では区別が困難とされていた遷移金属イオン間の席占有率の決定は異常分散によるコントラスト法により容易に求めることが出来るようになってきた。

さらに放射光の高エネルギー分解能を積極的に利用すると、異価イオンの電子状態の差によって生じる化学シフト領域内の任意のエネルギーに入射 X 線の波長を設定できるようになる。吸収曲線のエネルギーシフトを利用した計算から、異価イオン各々の散乱能にも差が生まれることが報告されているため、異価イオンに対しても異常分散によるコントラスト法の適用が可能になりつつある²³⁾。このように原子価に対するコントラスト法を原子価差コントラスト法と名づけ、修士課程での研究においてはマグネタイト散漫散乱の強度分布測定から価数揺動状態でのイオン配列の決定を試みた^{24,25)}。図 1-5(a) に X 線による原子価差コントラスト法を用いて測定した 4 4 0 反射の散漫散乱強度分布を示す。これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の原子散乱因子の差 $\{f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+})\}$ が約 -1.6 e となる波長 $\lambda = 1.7421\text{ \AA}$ ($\Delta E = 2.6\text{ eV}$)を用いて、温度 130 K で測定した強度分布である。比較のためコントラストを生じないエネルギー分解能で測定した結果を図 1-5(b) に示す。原子価差にコントラストが生じる場合のみ $[110]^*$ 方向に Huang 散乱強度分布が観察されている。X 線原子価差コントラスト法は直接 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ をとらえることが出来る。この強度分布をイオン間でのひずみ場として解析することで、図 1-5(a) の散漫散乱強度分布が Fe^{2+} と Fe^{3+} の $[110]$ 方向の部分秩序化によるものであることを示した。

このように高エネルギー分解能とエネルギー選択の自由度を組み合わせることにより、原子の分離から更に原子価の分離へと X 線回折実験の行える対象が飛躍的に拡大してきている。この手法は X 線散乱能の差を利用することから、既存の X 線構造解析の手法がそ

のまま適用できるという利点がある。従って現在興味を持っている電荷秩序状態にある異価イオンの空間分布決定する研究に威力を発揮するものと思われる。

1.3 研究目的

このような背景より、強相関電子系混合原子価化合物であるマグネタイト系フェライトの磁気構造、電荷整列相転移および電荷秩序状態の結晶学的な知見を得るため、以下の 4 項目を本研究の目的とした。

1. Fe K 吸収端近傍の化学シフトが現れるエネルギー領域でマグネタイト単結晶に対して X 線回折強度を精密に測定する。X 線構造解析法により、室温での混合原子価状態を調べると同時に原子価差コントラスト法の有効性を確認する。
2. 遷移金属スピネルフェライトおよび Ni 含有マグネタイトを用いて席・価数選択的な XMCD スペクトル測定を行う。マグネタイト系スピネルフェライトの各サイトにおける Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの磁気構造を調べる。
3. Verwey 転移に伴う双晶を回避した試料を用い超格子反射や臨界反射の測定を行う。これらの結果から相転移機構や低温相の対称性に関する考察を行う。また低温相における原子変位を単結晶 X 線回折強度分布より考察する。
4. 原子価差コントラスト法による超格子反射のエネルギー依存性の測定を行う。得られた強度変化を再現する電荷秩序モデルについて考察する。

参考文献

- 1) J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida :
Nature 375 (1995) 561.
- 2) C. H. Chen, S-W. Cheong and S. A. Cooper : Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2461.
- 3) P. D. Battle, T. C. Gibb and P. Lightfoot : J. Solid State Chem. 84 (1990) 271.
- 4) Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu and Y. Tokura : Phys. Rev. B51 (1995)
3297.
- 5) B. J. Sternlieb, J. P. Hill and U. C. Wildgruber : Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2169.
- 6) E. J. Verwey, P. W. Haaymann : Physica 9 (1941) 979.
- 7) E. J. Verwey, P. W. Haaymann, F. C. Romeijn : J. Chem. Phys. 15 (1947) 181.
- 8) P. A. Miles, W. B. Weatphal and A. von Hippel : Prv. Mod. Phys. 29 (1957) 279.
- 9) R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer and E. Segal : Phys. Rev. 122
(1961) 1447.
- 10) S. Takai, Y. Akishige, H. Kawaji, T. Atake and E. Sawaguchi : J. Chem.
Thermodynamics 26 (1994) 1259.
- 11) S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane : Phys. Rev. 14 (1976) 200.
- 12) K. Chiba, K. Zuzuki and S. Chikazumi : J. Ohys. Soc. Jpn. 39 (1975) 839.
- 13) M. Iizumi and G. Shirane : Solid State Commun. 17 (1975) 433.
- 14) X. Zhang, J. Schoenes and P. Wachter : 39 (1981) 189.
- 15) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti : Phy. Rev. B42 (1990) 7262.
- 16) T. Koide, T. Shidara, K. Yamaguchi, A. Fujimori, H. Fukutani, N. Kimizuka
and S. Kimura : J. Electron Spec. Relat. Phenom. 78 (1996) 275.
- 17) T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, K. Yamaguchi, A. Fujimori and S. Kimura :
Phys. Rev. B44 (1991) 4697.
- 18) G. Schüts, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G.
Materlik : Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 737.
- 19) 圓山 裕 : 放射光 6 (1993) 85.
- 20) H. Maruyama, I. Harada, K. Kobayashi and H. Yanazaki : Phyca B208&209
(1995) 760.

- 21) I. Harada, T. Suzuki and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 3016.
- 22) I. Harada and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1285.
- 23) S. Sasaki: Rev.Sci. Instrum. 66 (1995) 1573.
- 24) 豊田 丈紫 : 東京工業大学 修士学位論文 (材料科学専攻 1996).
- 25) T. Toyoda, S. Sasaki, M. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2247.

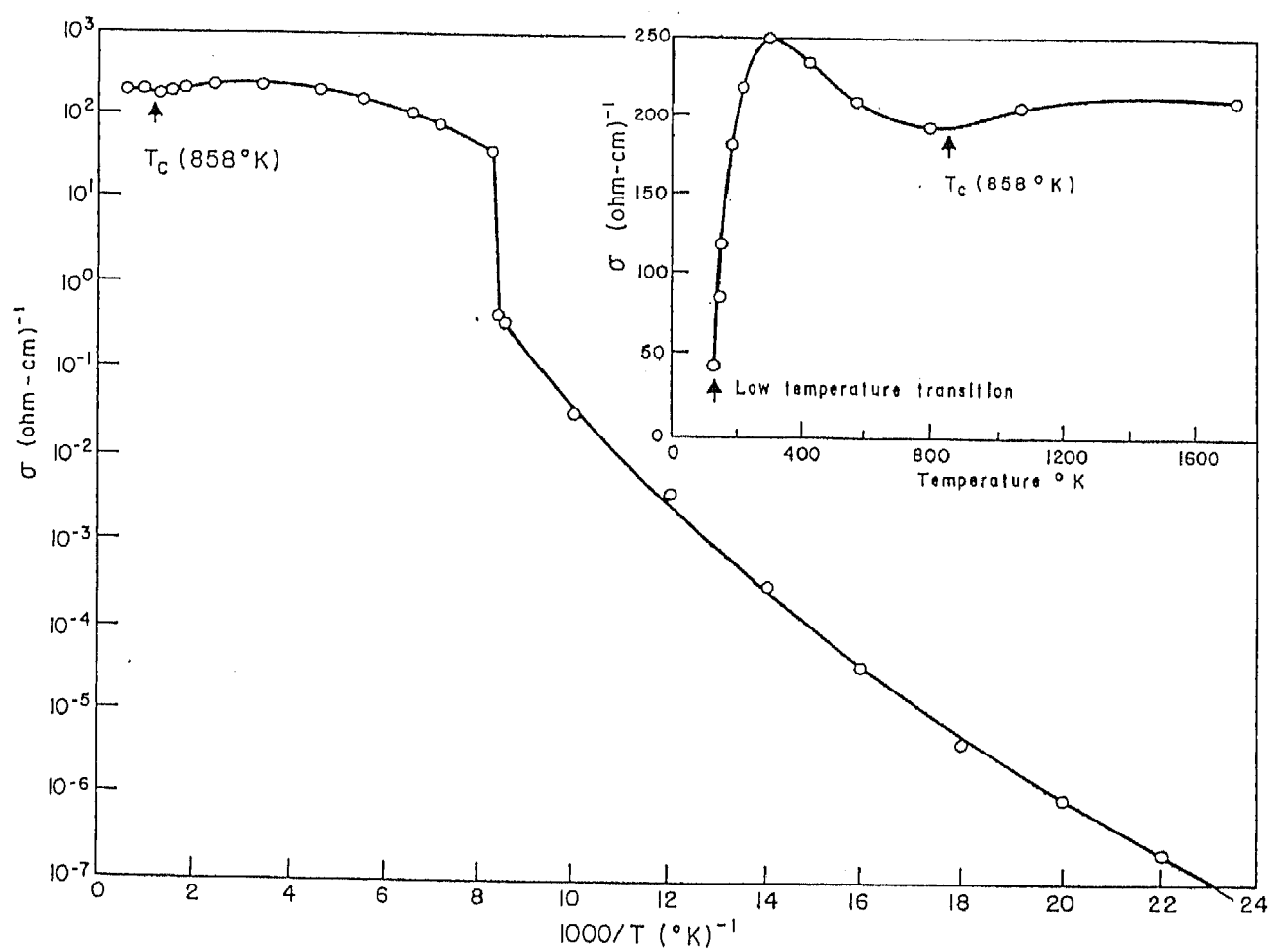


図 1-1 マグネタイトの電気伝導度の温度変化⁶⁾.

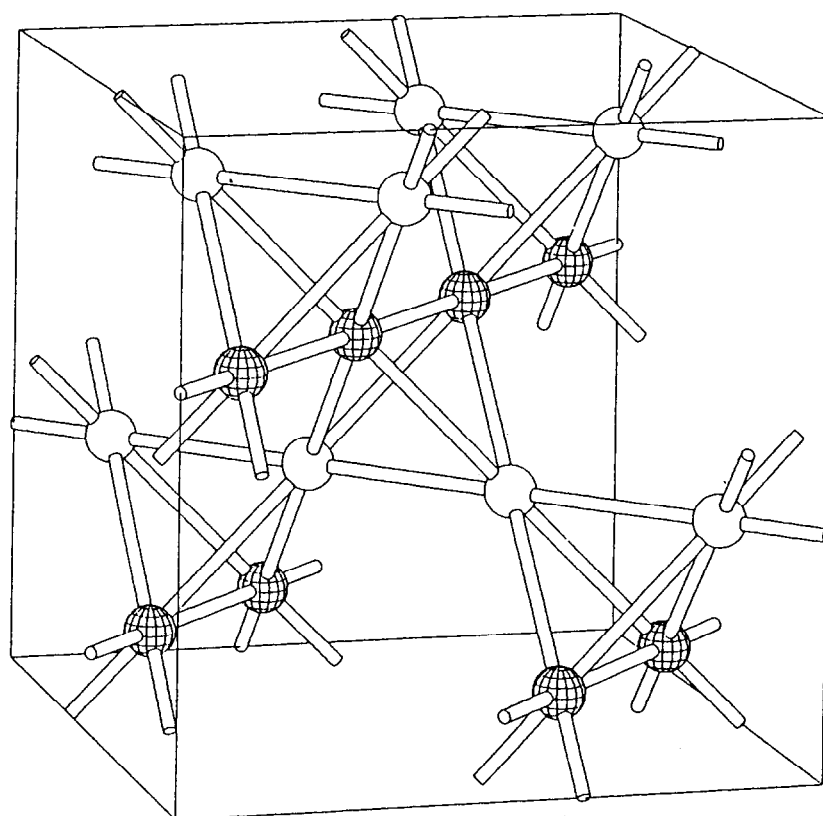


図 1-2 マグネタイト低温相における Verwey の電荷秩序モデル^{7,8)}.
網目の丸は Fe^{2+} で白丸は Fe^{3+}

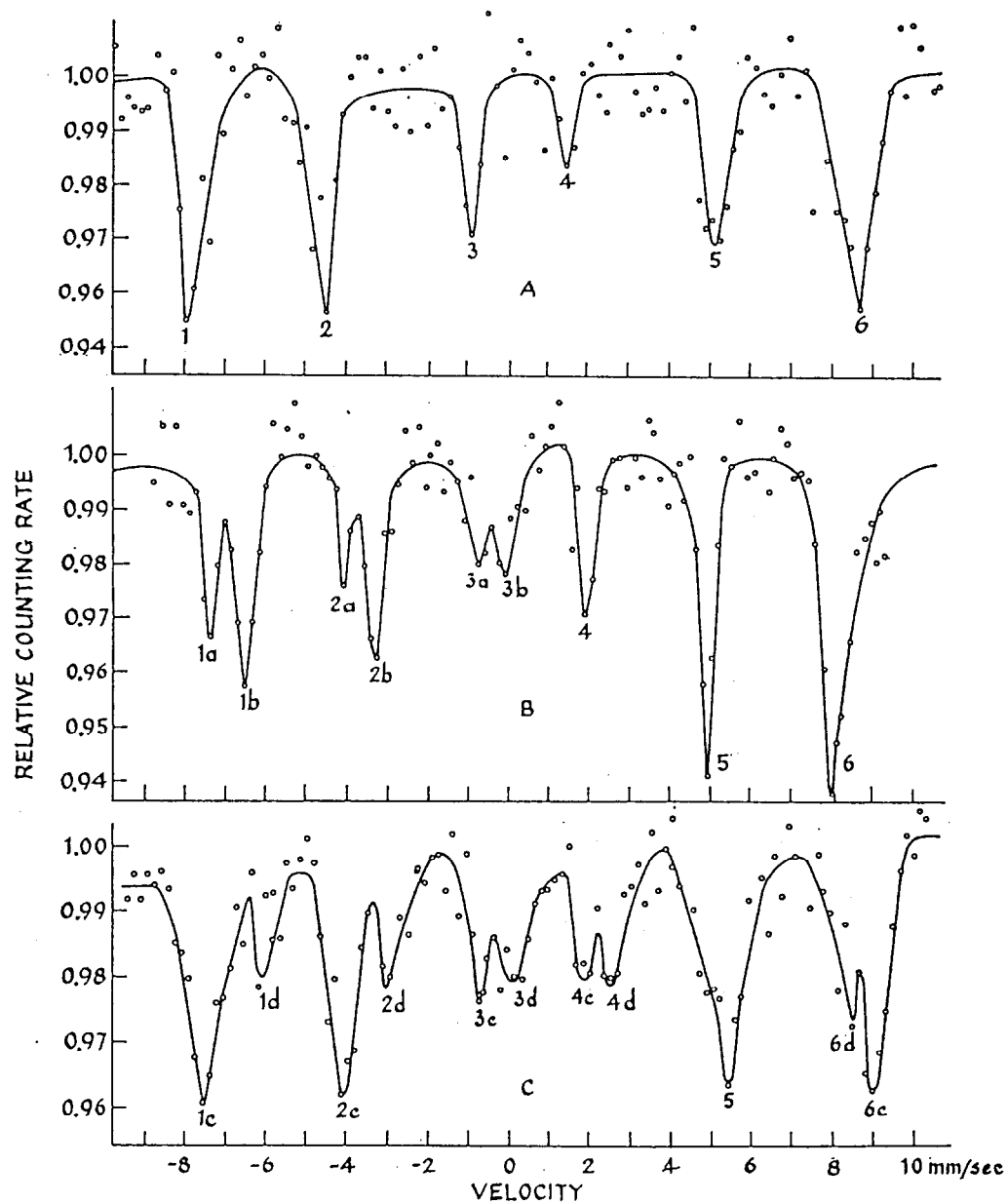


図 1-3 マグネタイトの Mössbauer スペクトルの温度変化⁹⁾.
 (A) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (85K), (B) Fe_3O_4 (300 K), (C) Fe_3O_4 (85 K)

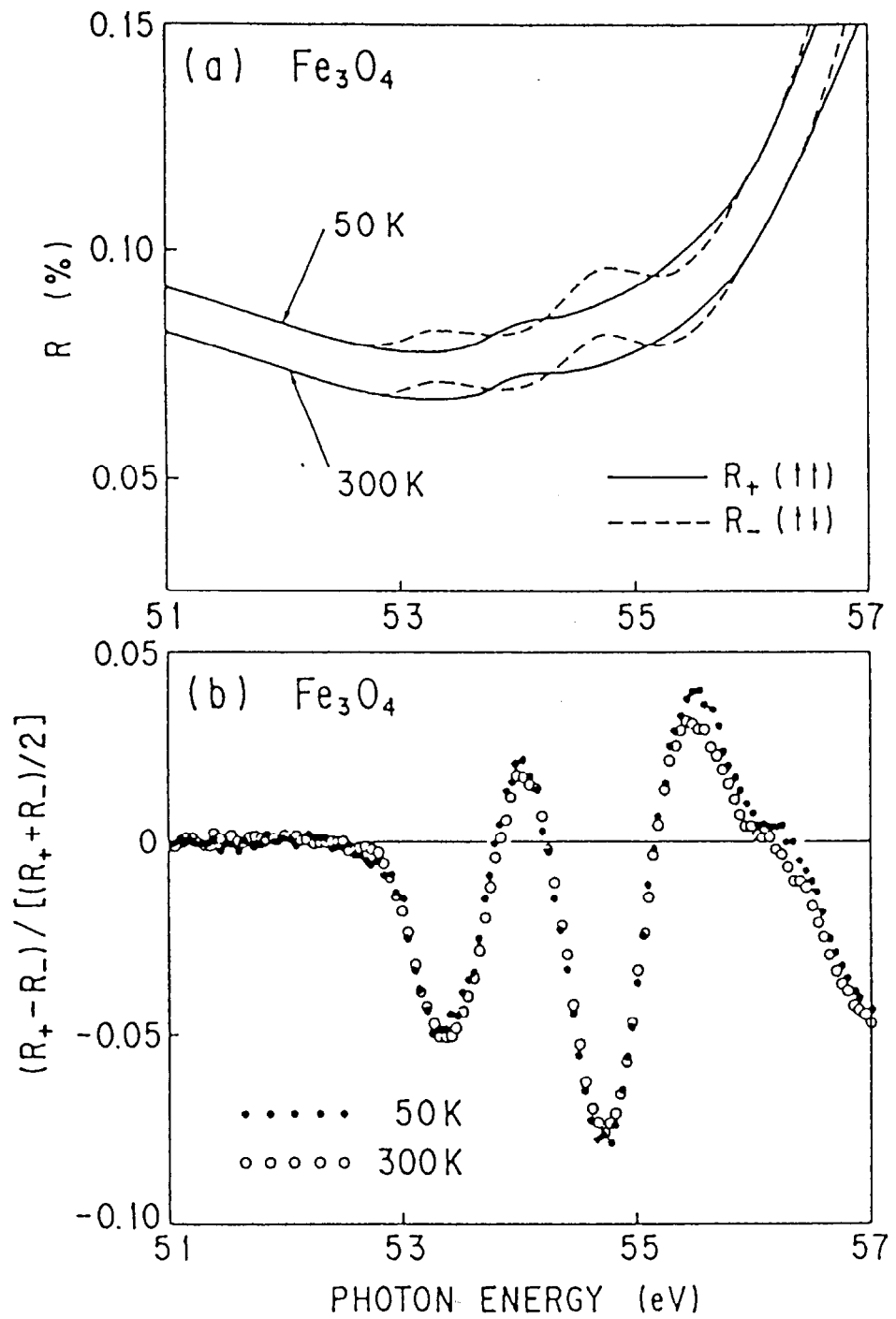


図 1-4 マグネタイトの MCD スペクトルにおける温度依存性^{16,17)}.

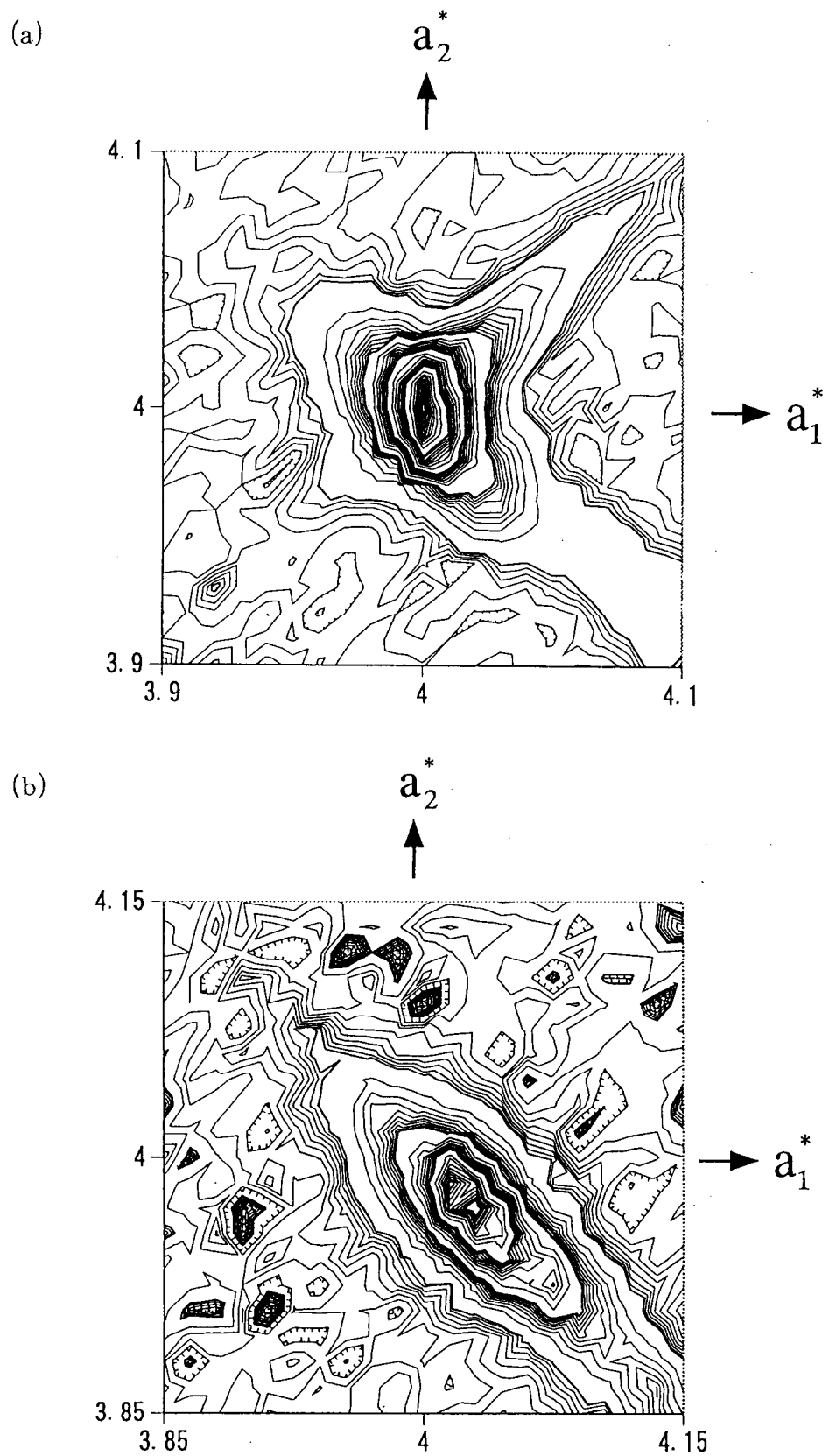


図 1-5 原子価差コントラスト法によるマグネタイト散漫散乱強度分布 ^{24,25)}

(a) $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ ($\Delta E/E = 10^{-4}$)

(b) $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ ($\Delta E/E = 10^{-3}$)

第 2 章

試料

2.1 混合原子価状態

通常の化合物中では、格子をつくる同一元素の原子は同じ電子数(酸化状態)にあると考えられる。混合原子価化合物では 1 つの元素が同一結晶内に異なった酸化状態で共存している。あるいは、イオンの電荷が時間変動し、形式電荷(酸化状態)が非整数で表される。異なった価数状態のイオン間では電子移動が可能であることから、混合原子価化合物は興味深い性質をもつ。Robin and Day は電子移動の大きさから、混合原子価化合物を以下の 3 つに分類した¹⁾。

クラス I: 各酸化状態が非常に異なった配位環境にある化合物。酸化状態間の電子移動に要するエネルギーは大きい。異なった酸化状態の間には実質的な相互作用はほとんどなく、混合原子価に伴う特別の性質は見られない。

クラス II: 各酸化状態が異なった配位環境を持つが、サイトの形態はよく似ており、電子移動に要するエネルギーは小さい。これらの化合物は半導体として振る舞い、光学吸収領域に原子価間遷移に相当するスペクトルを示す。

クラス III: 原子が同一の非整数で示される酸化状態をとり、電子はこれらの原子間で非局在化している。

クラス IIIA: 電子が有限のクラスター内で非局在化している

クラス IIIB: 電子が固体全体に非局在化しており金属伝導性を示す。

X 線回折という立場から考察すると、クラス I および II が本研究の対象となる。その理由を以下に示す。X 線の散乱能は電子の個数に比例し、得られた強度の結晶構造因子を用いたフーリエ積分からは原子内電子の動径分布関数が得られる。動径分布関数に酸化状態の差が検出されるためには、各サイトに存在するイオンは異なる酸化状態として存在する

必要がある。よって、電子が非局在化した元素で構成された結晶からの X 線散乱では価数変化の正確な情報を得ることは困難である。しかしながら原子価差コントラスト法を適用する上で、クラス II とクラス III の境界がどういう構造・物性で分類されるかは興味深い。言い換えると、異なる酸化状態を持つクラス II の場合、余剰電子を捕獲する原子が存在するはずであり、その原子のまわりでは原子価捕獲の要因が存在する。以下に原子価捕獲の一例を示す。プルシアンブルー ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) は 2 価と 3 価の鉄イオンを有する混合原子価化合物である。図 2-1 に結晶構造を示す²⁾。 Fe^{2+} は CN^- 基の炭素側に、 Fe^{3+} は窒素側に配位する。それぞれのサイト間で、ある酸化状態の方が他よりも安定になる構造的特徴を持っており、それが原子価捕獲の要因となる。

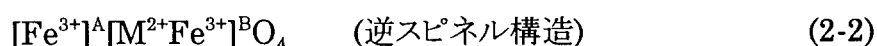
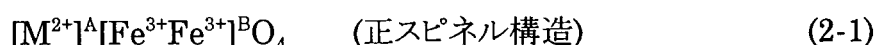
マグネタイトは逆スピネル構造をもつ酸化物で、上述の定義で分類するとクラス II とクラス III の中間的な挙動を示す。室温においては Fe^{2+} と Fe^{3+} の間で電子の早いホッピングが生じ、B サイト中の鉄イオンは非局在化している(クラス III)。これが 123 K 付近の Verwey 転移点で、相転移にともない原子価捕獲が行われてホッピングが凍結する(クラス II)。化学量論組成で混合原子価を持つことも特徴的である。つまり、結晶学的に等価なサイトで、存在比の等しい異価イオンが電子を捕獲する側と放出する側となるのである。この機構は結晶学的にも物性学的にも興味深く、イオンの局在化が起こる相転移機構の解明には結晶構造の理解が非常に重要となる。

2.2 マグネタイト系フェライトの結晶構造と磁性

マグネタイト系フェライトはスピネル型構造を有しており、空間群 $Fd\bar{3}m$ で cubic の対称性をもつ。図 2-2 にスピネル型構造を示す³⁾。最密配置をとる O^{2-} イオン (32e 位置) の四面体(8a 位置, A サイト)と八面体(16d, B サイト)に陽イオンが入る。単位格子は分子式で 8 単位分の原子(化学単位 $Z = 8$)により構成される。A サイトはダイヤモンド型の原子位置をとる。この隙間は狭く、周囲の O^{2-} イオンは $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 方向に押し出されているために理想位置よりわずかにずれている。B サイトは少しひずんだ八面体席となり、 $\bar{3}m$ の点対称をもつ。B サイトは面心立方配列をとり、3 つの $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ 方向に隣接 B サイト原子を持つ。A サイトと B サイトとは O^{2-} イオンを介して結び付けられ、その角度は約 125° である。また格子定数 a と酸素位置(u, u, u)を用いると、A- O^{2-} 原子間距離は $a(u - 1/4)\sqrt{3}$,

B-O²⁻ 距離は $a(5/8-u)$ と表現できる。これらの角度や距離はスピネルの磁氣的性質を考える上で重要である。スピネルの磁気構造は、酸素イオンを介した A-O²⁻-B 超交換相互作用 (superexchange interaction) が担っている。これは A-O²⁻-B の距離が比較的短く、結合角が大きいことに由来している。したがってこれらのサイトを占める陽イオンの分布が重要となる。

スピネル型構造の一般式は AB₂O₄ と書ける。遷移金属フェライトの場合、第 1 章で述べたようにさらに 2 種類に分類される。すなわち、



である。ここで M²⁺ には第一遷移金属イオンである Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn などが入る。上記の元素をタイプ別に分類すると式 (2-1) の正スピネル構造タイプをとるものが Mn, Zn であり、式 (2-2) の逆スピネル構造タイプとなるものが Fe, Co, Ni, Cu である。しかし Mn²⁺ と Cu²⁺ に関しては 3d 軌道の電子配置がそれぞれ 3d⁴ (t_{2g})³(e_g)¹, 3d⁹ (t_{2g})⁶(e_g)³ となり、Jahn-Teller 効果のためにスピネル構造にならないとされている。

陽イオンはスピネル構造中でハイスピン状態を保ち、3d 軌道の電子数と関係して磁気モーメントを持つ。Fe³⁺ と Mn²⁺ は 5 ボーア磁子 (μ_B) をもち、その他の遷移金属イオンは原子番号順に Fe²⁺ (4μ_B), Co²⁺ (3μ_B), Ni²⁺ (2μ_B), Cu²⁺ (1μ_B), Zn²⁺ (0μ_B) となる。逆スピネル構造タイプの場合、A, B サイトの Fe³⁺ イオン間のモーメントは超交換相互作用により反平行に配するために打ち消し合う。結果として、B サイト中の 2 価イオンのモーメントが表に現れる。一方、正スピネル構造タイプの Mn フェライトの場合には、A サイトの Mn²⁺ が B サイトの Fe³⁺ と超交換相互作用を行う。また Zn フェライトの場合には、Zn が非磁性イオンのために B サイト中の Fe³⁺ 同士が直接交換相互作用を起こし、その結果として自発磁化が現れなくなる。

本実験の XMCD 測定では Jahn-Teller イオンである Mn, Co イオンを含まない試料として、マグネタイトと Co, Ni, Zn 系フェライトを用いた。さらに正スピネル構造タイプには磁気ヘッドとして広く利用される Mn-Zn フェライトを用いた。以上のフェライトは、放射光 X 線異常分散法により陽イオン分布が決定されている¹⁰⁻¹³⁾。

2.3 XANES および XMCD 吸収スペクトル用粉末試料

XANES および XMCD 吸収スペクトル実験には粉末試料を用いた。用いた試料はウスタイト($\text{Fe}_{0.92}\text{O}$), ヘマタイト(Fe_2O_3), マグネタイト(Fe_3O_4), Ni フェライト($\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; $x = 0.16, 0.33, 0.52, 0.71, 0.93$), Co フェライト(CoFe_2O_4), Cu フェライト(CuFe_2O_4), Zn フェライト(ZnFe_2O_4), Mn-Zn フェライト($\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.11}\text{O}_4$)である。ウスタイト, ヘマタイト, マグネタイトおよび Co, Cu, Zn フェライトについては, 市販の粉末試料をそのまま用いた。以下に詳細を記述する。ウスタイト(FeO):添川理化学社製(99.9 %), ヘマタイト(Fe_2O_3):ナカライテスク社製(99 %), マグネタイト(Fe_3O_4):高純度化学社製(99 %), Co フェライト:ジョンソン・マッセイ社製(99 %), Cu フェライト:ジョンソン・マッセイ社製(98 %), Zn フェライト:ジョンソン・マッセイ社製(99 %). Mn-Zn フェライトは川鉄鉱業製であり, 白金チューブ中で Bridgeman 法により得られた単結晶ウェハーをメノウ乳鉢にて粉砕して用いた。結晶性および組成は単結晶構造解析および EPMA 測定から正スピネル構造の $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.11}\text{O}_4$ であることが確認されている¹³⁾。Ni フェライトおよびマグネタイトとの固溶体は以下の手順で合成した。添川理化学社製 NiO (99.9%)と上記 Fe_2O_3 をそれぞれの混合比になるように電子天秤で秤量し, メノウ乳鉢で約 30 分間混合した後, 石英管に真空封入して 1273 K で 48 時間焼成した。焼成後混合—封入—焼成の工程を計 3 回繰り返す, 固相反応により合成粉末を得た。これらの粉末を Cu- $K\alpha$ 粉末 X 線回折装置(理学社製)で同定し, 単相であることを確認した。また化学組成は, 東工大研究協力部・研究協力課電子顕微鏡室設置の EDX エネルギー分散型蛍光X線分析装置(Philips 社製 EDAXPV9900I 型)により求められた。

2.4 単結晶 X 線回折実験用試料

単結晶 X 線回折実験用の試料としては計 4 試料を準備した。それぞれの試料についての作成条件を以下に記す。

Fe K 吸収端近傍の 7 波長による回折実験には固相成長法で得られたマグネタイト単結晶(以後 synth- Fe_3O_4 と呼ぶ)を用いた。高純度化学社製 Fe_3O_4 (99 %)マグネタイトを石英管に真空封入し, 合成炉で 1273 K に保持することにより単結晶が得られた。この試料を Bond 法により 80 $\mu\text{m}\phi$ の球形に整形した。

超格子臨界散乱実験に用いたマグネタイトは 99.99 % Fe_3O_4 単結晶(以後 pure- Fe_3O_4 と

呼ぶ)で、東京大学物性研究所藤堂栄博士により合成されたものである⁴⁾。合成法を以下に記す。純度 99.99%の Fe_2O_3 粉末プレス成形材を Pt-10%Rh のつぼ内に入れ、1773 K の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 雰囲気中で還元により Fe_3O_4 を生成した。次に $\text{CO}-\text{CO}_2$ 雰囲気をコントロールしながら Bridgeman 法により単結晶化した。その後、内部応力除去のため、石英管に真空封入し 993 K にて 240 時間 保持された。この試料は Bond 法により $135\text{ }\mu\text{m}\phi$ の球形に整形された。

超格子臨界散乱実験に用いた Ni 添加マグネタイト単結晶試料は水熱合成法により作成された。ただし、 $\text{Ni}_{0.018}\text{Fe}_{2.982}\text{O}_4$ 単結晶(以後 Ni#1 と呼ぶ)は工業技術院地質調査所・月村勝宏博士より合成されたものである。また $\text{Ni}_{0.03}\text{Fe}_{2.97}\text{O}_4$ 単結晶(以後 Ni#2 と呼ぶ)は本研究のため水熱合成した。以下に Ni#1 の作製方法を記す⁵⁾。化学量論組成の NiO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 を目的組成に秤量し、30 分間混合した後、石英管に真空封入し 1303 K で 72 時間固相反応させた。さらに混合、真空封入を繰り返し 48 時間焼成した。試料は X 線粉末回折法により単相と確認された。次に金チューブ中に 5 mol/l NH_4Cl 溶液とともに Ni 添加マグネタイト粉末を入れて封入後、743 K での水熱合成により単結晶を得た。最終的に一辺 50 ~ 500 μm の八面体の単結晶が得られた。得られた単結晶を石英管に再度真空封入し、1303 K にて 48 時間保持した。次に Ni#2 の作製方法を記す。化学量論組成の NiO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 を目的組成に秤量しメノウ乳鉢にて 30 分間混合した後に、石英管に真空封入して 1273 K で 48 時間固相反応させた。さらに混合、真空封入を繰り返し、48 時間 焼成を計 3 回行なった。生成物を X 線粉末回折法により調べ単相であることを確認した。次に 0.5 mol/l NH_4Cl 溶液 200 mg と試料粉末 60 mg を秤量して金チューブ中に封入した。工業技術院地質調査所・テストチューブ型水熱合成装置(日機装社製 THP-A2-S)を用いて 850 kg/cm^2 , 723 K で 336 時間保持することで単結晶を得た。最大で一辺約 500 μm の単結晶が得られた。これらの試料は東工大研究協力部・研究協力課元素分析室設置の ICP 発光分析装置(セイコー電子(株)製 SPS1500VR)により化学分析された。また、Bond 法により $170\text{ }\mu\text{m}\phi$ (Ni#1), $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ (Ni#2)の球形試料を作成した。

2.5 合成単結晶の評価

以上 4 つの単結晶試料を封入管型 4 軸回折計により Mo $K\alpha$ 特性 X 線を用いて評価した。3 次元反射強度データは、グラファイト(0 0 2) モノクロメーター付き理学電機社製 AFC5 四軸回折計にて、 ω -2 θ スキャン法により収集した。各測定条件を表 2-1 に示す。

回折強度データは Lorentz 因子、偏光因子とともに吸収について補正された。吸収補正および構造精密化には非線形最小二乗プログラム RADY を用いた⁶⁾。酸素座標 (u , u , u) および各原子の異方性温度因子を尺度因子や等方性消衰因子とともに同時に精密化した。精密化には重み $w_i = 1/\sigma(F)$ を用い、残差因子 $\sum w_i (|F_o| - k|F_c|)^2$ を最小にするようにパラメーターを最適化した。 k は尺度因子である。消衰補正では Becker & Coppens のタイプ II 近似式⁷⁾を用いた。使用した反射は $F > 3\sigma(F)$ を満たしている。等価な反射は平均した。原子散乱因子の弾性散乱項として International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV⁸⁾ と Tokonami の数表⁹⁾ を採用した。また異常散乱因子の f' および f'' は International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV⁸⁾ から得た。

それぞれの試料について最終的に得られた原子パラメータを表 2-2 に示す。最小二乗法の最終サイクルで得られた R および wR は Synth- Fe_3O_4 で 0.016 と 0.010, Pure- Fe_3O_4 で 0.012 と 0.021, Ni#1 で 0.015 と 0.033, Ni#2 で 0.013 と 0.020 であった。精密化の結果、4 つの試料とも本研究の目的に十分な精度をもって使用できることがわかった。格子定数、酸素位置 u パラメータともに典型的な逆スピネルタイプ構造の数値が得られている。

参考文献

- 1) M. B. Robin, P. Day : Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification, Mixed-valence compounds (1980) 247.
- 2) M. B. Robin : Inorg. Chem. 1 (1962) 337.
- 3) A. Yanase and K. Shiratori : J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 312.
- 4) M. Matsui, S. Todo and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1517.
- 5) K. Tsukimura, S. Sasaki and N. Kimizuka : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3609.
- 6) S. Sasaki : KEK Internal 87-3 (1987).
- 7) J. P. Becker and P. Coppens : Acta Crystallogr. A30 (1974) 129.
- 8) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV (1974) Table2.2B.
- 9) M. Tokonami : Acta. Cryst. 19 (1965) 486.
- 10) H. L. Yakel : J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1097.
- 11) Y. Waseda, K. Shinoda and K. Sugiyama : Z. Naturforsch. A 50 (1995) 1199.
- 12) 松本 賢治 : 東京工業大学 修士学位論文 (材料科学専攻 1998).
- 13) A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda and H. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3441.

表 2-1 マグネタイト合成単結晶の強度測定条件

	Synth- Fe ₃ O ₄	Pure-Fe ₃ O ₄	Ni#1	Ni#2
<i>a</i> (Å)	8.375(2)	8.4000(3)	8.3961(2)	8.4001(3)
μ (cm ⁻¹)	148.77	146.44	146.65	146.44
Scan width (°)	1.2+tan(θ)	1.5+0.3tan(θ)	1.3+0.3tan(θ)	1.4+0.3tan(θ)
Scan speed (/min)	2	2	2	1
Reciprocal measured.	1/2	1/2	1/2	1/4
Max sin θ / λ	1.22	1.36	1.28	1.25
<i>h</i> (nin,max)	-22, 22	-23, 23	-21, 21	-20, 20
<i>k</i> (nin,max)	-22, 22	-23, 23	-21, 21	0, 20
<i>l</i> (nin,max)	-22, 22	0, 23	0, 21	-20, 0
Standard reflections	-4 -4 0	0 4 4	-2 0 2	-1 1 -3
		1 5 1	-2 2 0	1 3 -1
		3 3 3	2 0 2	-1 -1 -3
Transmission factor.				
min	0.418	0.289	0.257	0.348
max	0.459	0.364	0.327	0.401
No. of reflection.				
Observed	4566	5356	5392	2609
Used	919	3084	3143	1494
Averaged	78	201	194	180

表 2-2 マグネタイト単結晶の構造精密化後の構造パラメータ

	Synth-Fe ₃ O ₄	Pure-Fe ₃ O ₄	Ni#1	Ni#2
A site (8a)				
$x (= y = z)$	0.125	0.125	0.125	0.125
$u_{11} (= u_{22} = u_{33})$	0.0065(2)	0.00145(1)	0.00119(1)	0.00160(1)
$B_{\text{equiv}}(\text{\AA}^2)$	0.515(2)	0.410(1)	0.335(1)	0.451(1)
B site (16d)				
$x (= y = z)$	0.5	0.5	0.5	0.5
$u_{11} (= u_{22} = u_{33})$	0.0067(2)	0.00192(1)	0.00162(1)	0.00204(1)
$u_{12} (= u_{23} = u_{13})$	0.0002(2)	0.00017(1)	0.00019(1)	0.00019(1)
$B_{\text{equiv}}(\text{\AA}^2)$	0.527(2)	0.544(1)	0.456(1)	0.578(1)
Oxygen site (32e)				
$x (= y = z)$	2.555(2)	0.2551(2)	0.2550(2)	0.2550(2)
$u_{11} (= u_{22} = u_{33})$	0.0084(2)	0.00195(2)	0.00159(3)	0.00211(1)
$u_{12} (= u_{23} = u_{13})$	-0.0003(8)	-0.00008(3)	-0.00013(4)	-0.00012(4)
$B_{\text{equiv}}(\text{\AA}^2)$	0.665(3)	0.552(2)	0.449(3)	0.595(2)
R factor	0.016	0.012	0.015	0.013
wR factor	0.010	0.021	0.033	0.020

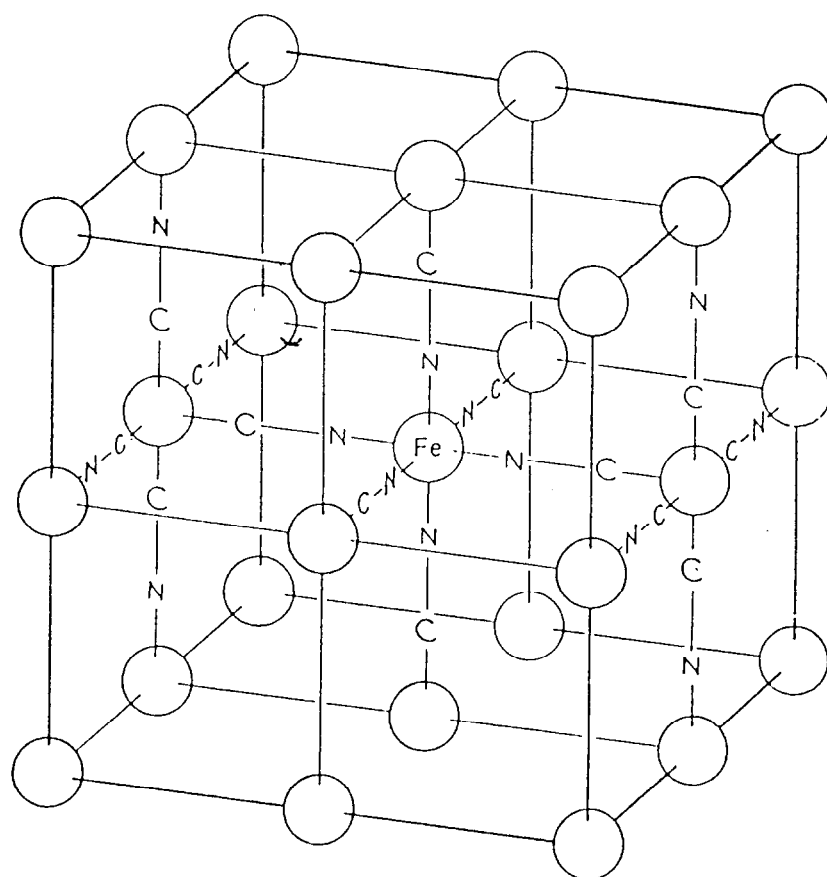


図 2-1 プルシアンブルー ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造²⁾.

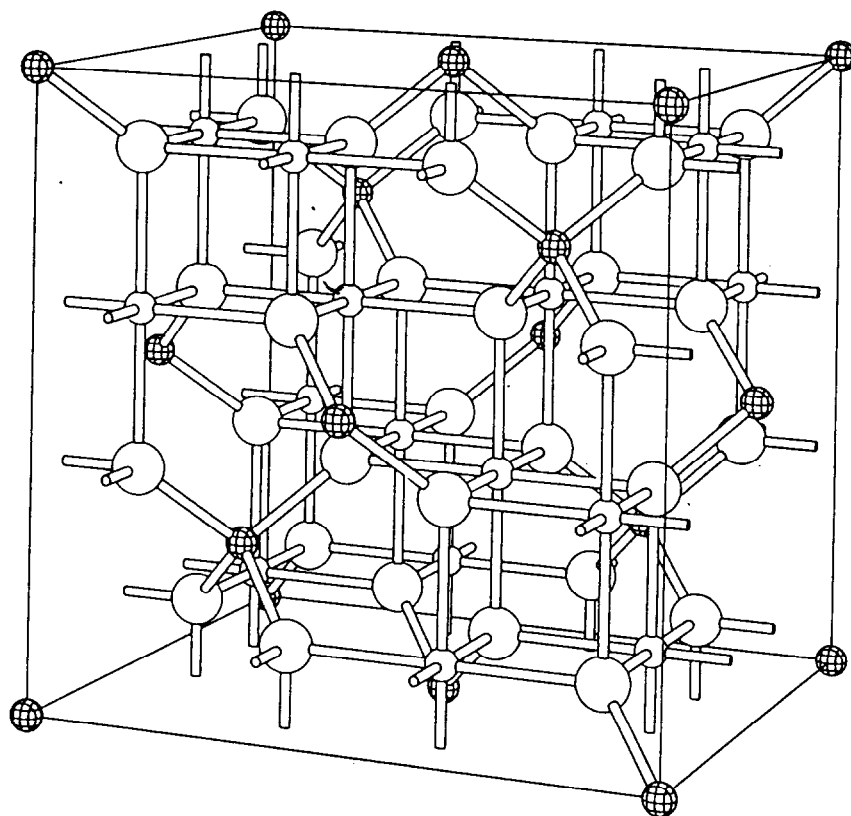


図 2-2 スピネル型構造の単位胞³⁾.

第 3 章

実験装置

3.1 封入管型四軸回折計

本研究において、X 線回折実験には単結晶を用いている。種々の構造パラメータを決定する結晶構造解析のための単結晶回折実験は封入管型四軸回折装置 (AFC-5: Rigaku 製) を用いて行った。装置は X 線発生部, モノクロメーター, ゴニオメーター, 係数記録部 (カウンター) およびコンピューターの 5 つの構成部から成る。粉末回折法では回折強度をゴニオメーターの ϕ 軸の関数として取り出すため, 結晶構造の情報が 1 軸に投影される。一方, 単結晶回折実験では逆格子空間上の任意の逆格子点に対して回折条件を満たすような結晶の方位を入射方向に対してセットする必要がある。これを制御するのがゴニオメーターで, 機械的に 4 つの軸を持った構成となっている。ゴニオメーターの制御にはコンピューターが用いられる。この装置の X 線単色化は 3 つの段階で行われている。第 1 段階は X 線発生装置部であり, 封入管型 Mo の $K\alpha$ 特性 X 線を用いている。第 2 段階はモノクロメーター部である。白色 X 線をカットしてより質のよい単色にするためにグラファイトモノクロメーターを用いている。グラファイトは (0 0 1) の配向が良いため, LiF 単結晶を用いたモノクロメーターに比べて約 7 倍程度の強度が得られる。グラファイトは l が奇数に対する 0 0 l の構造因子, $F(0 0 l)$, がゼロであるために $l = 2$ となる (0 0 2) 面で単色化を行っている。第 3 段階はカウンター部である。カウンターには NaI シンチレーションカウンターが用いられており, 計数されたフォトンを経電的なパルスに変換する。回折された X 線は弾性散乱された回折光に混じってコンプトン散乱や蛍光 X 線が含まれている。またモノクロメーターにより単色化された光の中には $F(0 0 4)$ に相当する $\lambda/2$ 光が含まれる。 $\lambda/2$ 高調波は λ と同じ回折条件を満足するためにカウンター部にも入ってくる。変換されるパルスの高さは入射光の波長に依存することから, 波長 λ のみを取り出す

ように波長分別器(ディスクリミネーター)をセットして高調波やノイズをカットしている。

3.2 シンクロトロン放射光

本実験で行った吸収実験, X 線磁気円二色性およびマグネタイト低温相に対する強度分布測定は, 放射光 X 線 (synchrotron radiation X-rays) を用いて行った。放射光とは, 高エネルギーの電子あるいは陽電子が磁場によって軌道の曲率中心方向に加速度を受けて進行方向が曲げられるとき, 軌道の接線方向へ放射される電磁波のことである。放射光は通常の X 線光源では得られない優れた特徴を持つために, 近年結晶学をはじめとして医学などのさまざまな分野において注目され, 盛んに利用されるようになってきている。放射光の特徴を以下に列挙する。

- 大強度: 極紫外線から硬 X 線までの波長領域で, 放射光の強度は実験室系の特性 X 線源の 10^2 から 10^4 倍である。
- 連続光: 単一の光源で, 電波領域から X 線領域におよぶ連続スペクトル(白色光)が得られる。
- 強い指向性: 平行性が強く, 発散角が数 mrad 以内と非常に小さい。全放射パワーの大部分がその範囲内に収まる。
- 直線偏光: 高度の偏光性を持ち, 電子軌道面内に平行な電場ベクトルをもつ直線偏光である。軌道面から傾いた方向では楕円偏光である。
- パルス光: 一定間隔で繰り返される, 極めて短いパルス光である。高エネルギー加速器研究機構・放射光実験施設の PF リングのパルス幅は約 0.13 nsec である。

本研究において X 線磁気円二色性 (XMCD) 実験に用いた円偏光は透過型移相子によって生成した。サンプル位置においては良質な円偏光が必要であるため, 大強度の直線偏光の入射光が必要とされる(大強度, 偏光)。異常分散効果を用いる回折実験には Fe *K* 吸収端 ($\lambda = 1.7416 \text{ \AA}$) 付近で Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子状態を区別できる波長を入射光として選択する必要がある。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の散乱能に差をつけるためには高エネルギー分解能 ($\Delta E / E = 10^{-4}$) が要求される(連続光・指向性)。これらの実験条件は放射光を利用することによりはじめて実現される。また実験ステーションの特性を最大限に利用した実験系の

構築が必要であり、放射光の特性や実験ステーションの光学系、装置に関する理解は重要である。

本実験は高エネルギー加速器研究機構（KEK）放射光実験施設（PF）にて行われた。X 線吸収実験および X 線磁気円二色性測定には二結晶モノクロメーターを備える BL-3A で行ない、低温単結晶 X 線回折実験は垂直型四軸回折計が設置されている BL-10A にて行なった。

3.3 放射光実験施設 BL-3A

3.3.1 光学系

BL-3A の光学系を図 3-1 に示す¹⁾。BL-3A の光学系は次のような基本概念により設計されている：(1) サンプル位置にビームを集光することで大強度を得る、(2) 角度発散を小さくする。XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 測定では高エネルギー分解能と十分な S/N 比を確保することが望まれる。一方、XMCD においては高強度を保ちつつ質の良い直線偏光を透過型移相子に導き、良質な円偏光を生成することが望まれる。このため光学系の最適なセッティングはそれぞれの実験で異なっており、各素子の性質とあわせて以下に説明していく。

(a) 集光システム

蓄積リング中の偏光電磁石により発生した放射光は、ビームライン内へと導かれる。BL-3A の集光システムは、縦集光には2つの放物面ミラーを用い、横集光にはモノクロメーターのサジタル集光を利用している。入射 X 線はコリメーティングミラー (M1) により垂直方向に平行化される。次に二結晶モノクロメーター (Mo) により単色化と水平方向の集光が行われる。最後に集光ミラー (M2) で垂直方向に集光してサンプル位置へと導かれる。X 線ミラーシステムは、3 枚組 1.5 m 長の白金コート溶融石英平板ミラーと放物面に曲げるためのミラーベンダーから構成されている。放物面ミラーの幾何を図 3-2 に示す²⁾。これらにより、焦点から出た X 線はミラー (M1) により平行に、また平行に入った X 線はミラー (M2) により焦点をとおり集光される。水平方向の集光はモノクロメーター第二結晶で行う (サジタル集光)。これらの概念図を図 3-3 に示す^{3,4)}。BL-3A の場合 190 mm 長の Si(1

1) 1) 結晶が用いられており $0.7 \sim 2.1 \text{ \AA}$ のどの波長領域でも水平方向約 100 mm のビームを $1.5 \sim 2 \text{ mm}$ 程度にまで絞ることができる。M1 の集光下での X 線強度も約 20 倍の利得が得られる。これらの集光過程を経ることで、ビームサイズで比較した場合 20 keV 以下の X 線に対して最大 500 倍以上の集光度が得られる。XANES 測定に際しては垂直、水平両面内で同時集光し、ハッチ内のサンプル位置で最大の強度を得られるセッティングが最適である。したがって同時集光で吸収実験を行った。一方、XMCD 測定では移相子前で良質な直線偏光と低発散ビームが求められる。またモノクロメーターによる水平方向の集光も発散を大きくするため水平集光も行わなかった。入射 X 線強度は弱くなるが、これには測定時間を増やすことで対処した。ビームは移相子の直前に設置したスリットで整形した。以上のセッティングにより試料位置で良質な円偏光が得られる。

(b) 単色化システム

白色 X 線の単色化は $\text{Si}(111)$ 二結晶モノクロメーターにより行われる⁵⁾。エネルギー分解能 $\Delta E/E$ は 1.31×10^{-4} であり、Fe の吸収端 ($\lambda = 1.7433 \text{ \AA}$) での単色化プロファイル半値幅は 7.8 arcsec である。

Bragg 反射の反射幅 (Darwin width) W_h は

$$W_h = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \left(\frac{2\lambda^2}{V\pi \sin 2\theta_B} \right) |F_h| \quad (3-1)$$

で与えられる⁶⁾。ここで、 e^2/mc^2 は古典電子半径、 λ は X 線の波長、 θ_B は Bragg 角、 V は単結晶単位胞の体積、 F_h は hkl 反射の結晶構造因子である。よって短波長側で生じる高次の反射の反射幅は 1 次のものに比べ小さくなることがわかる。よって $\text{Si}(333)$, $\text{Si}(444)$ 等の高調波は第一結晶と第二結晶を対称反射からわずかにずらすことで除去できる (デイチューン)。実際、1 次ピークの Bragg 反射から 4 arcsec 程度ずらした場合、1 次反射強度は高々 60 % 程度の減少にとどまるが高調波はほぼ完全に除去できる。このモノクロメーターは第一結晶を 2 つの並進ステージ (X ステージ, Y ステージ) で散乱角に合わせて移動させることで、X 線の波長が変化しても出射ビームの位置を一定に保つことができる。

(c) 円偏光システム

放射光は、それを発生する電子または陽電子の軌道面内で極めて良い直線偏光になることが知られている。放射光による円偏光利用は次の 2 つが主であった：(1) 軌道面内の

上下成分の楕円偏光, (2) 楕円マルチポールウィグラーや非対称ウィグラーなどの挿入光源からの円偏光の利用である. (1)は円偏光度の見積もりや強度の点で問題があり, (2)は限られた実験ステーションでの利用という制限がある. 一方, 本研究では, Hirano 等によって開発されたダイヤモンド完全結晶による偏光光学素子を用い, 直線偏光から円偏光を作り出し実験に供した⁷⁻⁹⁾. 以下にこの X 線透過型ダイヤモンド移相子の特徴を示す.

動力的回折理論によれば, 結晶内に存在する電磁波の波数ベクトルは真空中のそれと比べて変化する. その変化は σ 偏光成分と π 偏光成分とで異なる. 完全結晶の回折条件下付近では複屈折により入射偏光の2つの偏光成分に移相差が生じる. このような方法で直線偏光を円偏光に変換する複屈折結晶素子を移相子と呼ぶ. 各々の偏光に対する屈折率 n_1, n_2 の間に差があると, この2偏光間には通過距離 d に比例した光路差 $(n_1 - n_2)d$ が生じる. 波長 λ における位相差は

$$\delta = 2\pi(n_1 - n_2)d/\lambda \quad (3-2)$$

で与えられる¹⁰⁾. ここで δ をこの移相子の移相量という. 移相量が $\pi/2$ rad のものを $1/4$ 波長板と呼び直線偏光を円偏光に変換できる. この透過型移相子を使用する利点を以下に列挙する.

- (i) σ 偏光成分と π 偏光成分の間の移相量 δ は Bragg 角からのずれ角 $\Delta\theta$ の関数で表される.

$$\delta \approx -\frac{\pi}{2} \left[\frac{r_e \operatorname{Re}(F_h F_h^*)}{\pi^2 V^2} \frac{\lambda^3 \sin(2\theta_B)}{\Delta\phi} \right] d \quad (3-3)$$

ここで r_e は古典電子半径である. さらに低角側 ($-\Delta\theta$) と高角側 ($+\Delta\theta$) にセットすることで位相の符号も変わる. 従ってこのずれ角 $\Delta\theta$ を制御することにより, 広範囲の波長領域に対して左右円偏光を高速に切り替えることが可能になる.

- (ii) 挿入光源などにより得られた円偏光では光学系結晶素子の偏光解消効果により偏光が崩される. 一方, 透過型移相子は試料直前の最後の光学素子とすることが可能であり, 試料に入射する X 線の偏光状態を正確に制御できる.

- (iii) 既存の X 線実験ステーションハッチ内のわずかなスペース (400×400 mm²) を利用することで新しい光学系システムを組むことができる.

左右円偏光の高速切り替えはサンプル回りの環境を変えることなく円偏光の応答を抽出できる. その結果, 質のよい XMCD シグナルが得られる. 今回使用した透過型ダイヤモンド移相子は, 5 (縦) $\times 5$ (横) $\times 0.492$ (厚さ) mm³ の人工ダイヤモンド (0 0 1) 結晶であ

る。111 反射の Bragg 角からわずかにずらすことで移相量を変える。移相子は χ と ϕ の二つの回転軸により制御されている。本研究では、制御用ゴニオメーターの ϕ 軸に (0 0 1) が平行になるように設置した。放射光の水平偏光を円偏光 X 線に変換する条件は移相子中で σ 偏光成分と π 偏光成分を同振幅で励起して、それらの間に 90 度の移相量を生じさせるという 2 点である。前者は σ 偏光成分と π 偏光成分が $\sin \chi : \cos \chi$ の振幅比で励起されるために水平面に対して $\chi = 45$ 度のセッティングで満足される。後者は Bragg 角からのずれ角 $\Delta\theta$ を調節することで実現される。Fe K 吸収端近傍 ($\lambda = 1.74 \text{ \AA}$) での σ 成分と π 成分の透過率および移相量を $\Delta\theta$ の関数で計算した結果を図 3-4 に示す。図より $\Delta\theta = +48, -48 \text{ sec}$ で移相量をそれぞれ $-90, +90$ 度なることがわかる。

3.3.2 計測器系

(a) 検出器

XANES および XMCD 吸収測定は透過法により測定した。それぞれの測定配置図を図 3-5 に示す。光学系を経た単色 X 線はハッチ内のスリットで必要な大きさに整形して試料に入射される。入射強度は試料直前に置かれたイオンチェンバー I_{c0} (5cm) により測定し、試料を透過した X 線強度はイオンチェンバー I_c (30cm) により測定した。各々のイオンチェンバーは平行に配された二枚の電極とケース、内部に充填した N_2 ガス、X 線を入射する窓から構成される。X 線が当たると、気体分子はイオン化され、その電流を測定することにより入射 X 線の強度を測定する。

(b) 希土類永久磁石

XMCD の測定は通常の XANES の測定法に円偏光と磁場を用いる¹¹⁾。磁場は入射 X 線に対する磁性体試料を磁化するだけでなく量子化軸の方向(スピンや磁気モーメント)を最大の相互作用を示すように定義するという重要な役割を担っている。

本研究ではネオジウム希土類永久磁石を用いて試料に磁場を印可した。これは XMCD 用に特注したもので以下のような特徴を持つ。

- (1) 電磁石のような大掛かりな装置を用いずに試料付近を十分に磁化することができる。

円偏光素子と組み合わせることにより、XMCD 測定器系を既存のビームラインヘコンパクトに設置できる。

- (2) 磁化による電氣的, または磁氣的ノイズが少なく計測器系に与えるノイズを最小限に押さえることができる. これは磁化方向一定で円偏光度を反転する本実験手法により初めて可能となった.
- (3) XMCD 実験に最適化された磁石の設計がなされている. 本実験条件の磁石配置はファラデー配置を採用した. ファラデー配置とは入射 X 線の波数ベクトルと磁化量子方向が平行になる配置であり, X 線の電場ベクトルと試料の磁気モーメントとの相互作用が最大となる. これを実現させるために磁石の磁力線方向に入射ビーム用の穴 (2 mm ϕ) があけてある.

ギャップ間距離は約 10 mm でサンプル位置の磁場の実測値は 0.58 T であった. 実際の XMCD 測定では制御用ゴニオメーターにマウントした磁石を 4 軸回折計の χ サークル上に設置した. サンプルは ϕ 軸上にセットした専用のゴニオメーターヘッドにマウントした.

3.4 放射光実験施設 BL-10A

3.4.1 光学系

単結晶回折実験は BL-10A 実験ステーションに設置してある四軸回折計を用いて行った. BL-10A 実験ステーションの概略図を図 3-6 に示す¹²⁾. 放射光は水平分散型 Si (1 1 1) モノクロメーターにより単色化される.

一般にエネルギー分解能は

$$\Delta E/E = \Delta\Theta \cot \theta \quad (3-4)$$

で与えられる. ここで $E = 12.3985 / \lambda$ keV. 角度広がり $\Delta\Theta$ は, 結晶の反射曲線の幅 $\Delta\omega$ と幾何学配置によるビーム発散 $\Delta\tau$ とのたたみ込みで.

$$\Delta\Theta = [\Delta\omega^2 + \Delta\tau^2]^{1/2} \quad (3-5)$$

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \left(\frac{2e^2}{\pi V m c^2} \right) \left(\frac{\lambda^2}{\sin 2\theta} \right) p |F| \exp(-W) \\ &= C \left(\frac{\lambda}{\cos \theta} \right) \end{aligned} \quad (3-6)$$

で与えられる. ここで C は定数, p は偏光因子, W は温度因子である. $\Delta\omega$ は波長と

Bragg 角の関数であることがわかる。Si(1 1 1)の場合 C は 20.874 rad (4.3055 sec) である。一方 $\Delta\tau$ は光源からの距離 L とスリットの大きさ t で決まる。

$$\Delta\tau = t / L \text{ (rad)} \quad (3-7)$$

BL-10A は光源から四軸回転中心まで 12.5 m である。放射光は光源が有限の大きさを持つために水平方向には放射光特有の発散がある。よって $\Delta\tau$ は $\Delta\omega$ にくらべ 1 桁以上大きくなり、 $\Delta\Theta$ は $\Delta\tau$ に強く依存することになる。そのため式(3-6)よりスリット幅を最適にセッティングすることが本研究の成否を握ることになる。すなわち Fe K 吸収端 ($E = 7.112$ keV) 付近での Fe^{2+} と Fe^{3+} の区別が有効な範囲は高々 5 eV である。そのためスリット幅の条件は十分な回折強度と $\Delta E / E = 7 \cdot 10^{-4}$ 以下のエネルギー分解能の 2 点になる。本研究ではモノクロメーター前のスリット幅を 0.3 (横) $\times$ 1 (縦) mm² にセットすることで必要なエネルギー分解能を確保した。BL-10A のモノクロメーター上流側のスリット幅によるエネルギー分解能の変化は、以前の散漫散乱実験実験で実証されている¹³⁾。スリット幅を 0.3 (横) $\times$ 1 (縦) mm² に調整することで、はじめて散漫散乱強度分布に Fe^{2+} と Fe^{3+} のコントラスト(原子価差コントラスト)が明瞭に現れた。

3.4.2 垂直型四軸回折計

偏光電磁石から得られる放射光は水平面内で直線偏光している。そのため水平振りのゴニオメーターでは偏光により $2\theta = 90^\circ$ の回折強度がゼロになる。以上の理由のため BL-10A には検出器が垂直面内を移動する垂直型四軸回折計が設置されている。この場合、偏光因子は常に 1 となる。これらの検出器系や制御系は基本的に封入管型四軸回折計と同様である。BL-10A における X 線の単色化は一枚振りの Si(1 1 1)単結晶モノクロメーターにより行われる。使用する波長間でのモノクロメータ散乱角の違いによる入射方向の変化には、回折計を積載している架台ごと移動することで対処する。架台移動毎にビーム位置を架台の回転中心と四軸回転中心に合わせる作業が必要である。この調整はコントローラと計測器系システムを用いて自動的にかつ正確に行われる¹⁴⁾。

3.4.3 低温装置

本研究ではマグネタイトの Verwey 移転点 ($T_v \approx 123$ K) 上下にあたる温度域である 100 K から 130 K の範囲で低温実験を行った。温度制御には Oxford Cryosystems 製室

素ガス吹きつけタイプの低温装置を用いた。冷却装置の模式図を図 3-7 に示す。開放型デュワー中の液体窒素は外部ポンプで吸引され、冷却ヘッドへ輸送される。この冷却ヘッドにはヒーターおよび熱交換器が設置されており、液体窒素の流入と冷却ガスの流出を同時にコントロールできる。この一体化された冷却ヘッドで気化された窒素は、常に一定温度に保たれる。冷却ガスは冷却ヘッド先端のノズルを通して結晶試料に吹き付けられる。吹き付けノズルにはヒーターと温度センサーが組み込まれており、冷却ガスの温度は温度コントローラで希望温度に保つことができる。また試料回りの氷結を防ぐために、液体窒素流束の周囲に別系統の乾燥空気が流されており、試料まわりの外気を遮蔽している。ノズル配置は入射 X 線と測定時のゴニオメーターの動きを遮らないという条件から、結晶試料から 7 mm 離して設置された。結晶付近の実温度の補正は、サンプル位置に補正用の熱電対をセットしておこなわれた。ノズル距離による温度誤差の測定結果を図 3-8 に示す。本実験では試料温度の変動はほとんど見られず ± 0.3 K 以内に保たれた。また氷結も測定に支障をきたすことのない程度に抑えられた。

参考文献

- 1) S. Sasaki, T. Mori, A. Mikuni, and H. Iwasaki, K. Kawasaki, Y. Takagi and K. Nose : Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 1074.
- 2) 大柳宏之編「シンクロトロン放射光の基礎」(丸善).
- 3) C. J. Sparks, G. E. Ice, J. Wang and B. W. Batterman : Nucl. Instrum. Methods 194 (1982) 73.
- 4) C. J. Sparks, B. S. Borie and J. B. Hastings : Nucl. Instrum. Methods 172 (1980) 237.
- 5) T. Matsushita, T. Ishikawa and H. Oyanagi : Nucl. Instrum. Methods A246 (1986) 377.
- 6) 三宅静雄 : X線の回折 (朝倉書店).
- 7) 平野馨一, 石川哲也, 菊田惺志 : 日本放射光学会誌 4 (1985) L968.
- 8) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta: Nucl. Instrum. Methods A336 (1993) 377.
- 9) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta : Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 1604.
- 10) 平野馨一 : 日本結晶学会誌 38 (1996) 221.
- 11) K. Hirano, H. Maruyama : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1272.
- 12) S. Sasaki : Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 2417.
- 13) T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2247.
- 14) M. Tanaka and S. Sasaki : KEK Internal 93-4 (1993) .

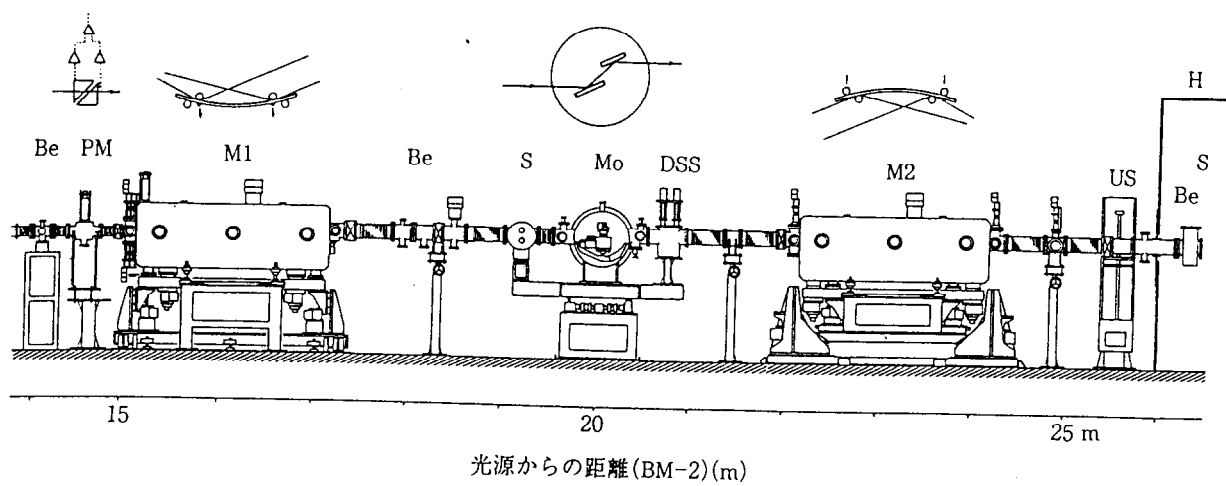


図 3-1 放射光施設 BL-3A の光学系概念図¹⁾.

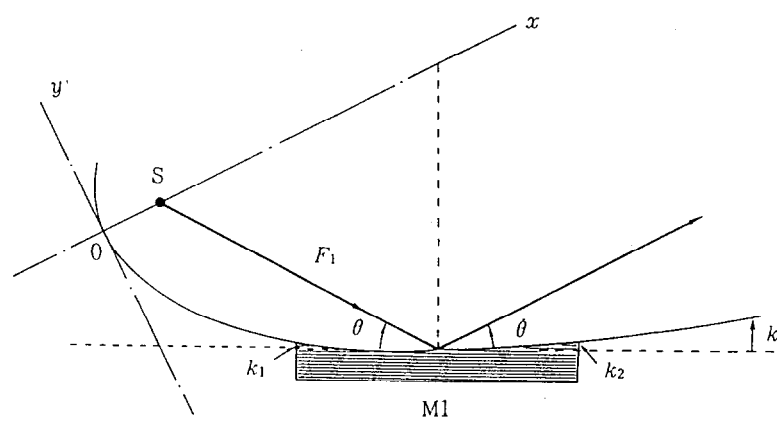


図 3-2 放物面ミラーの幾何²⁾.

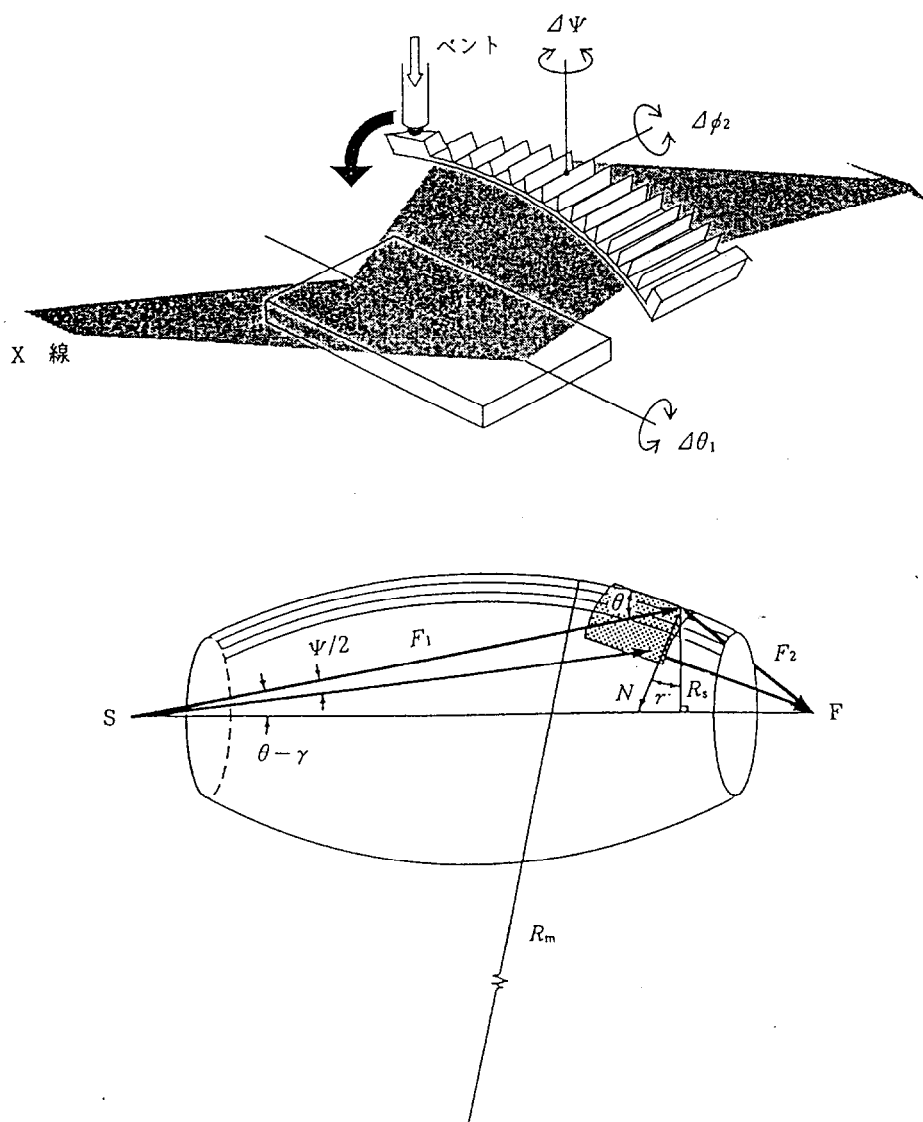


図 3-3 サジタル集光分光器の概念図と幾何^{3,4)}.

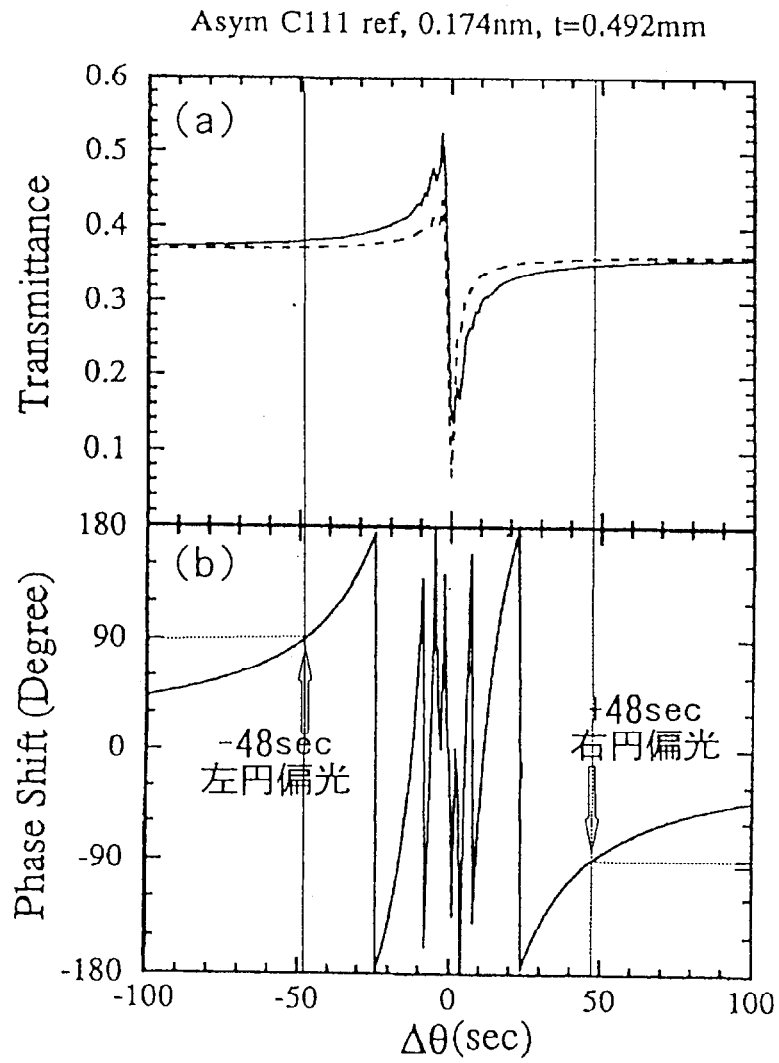
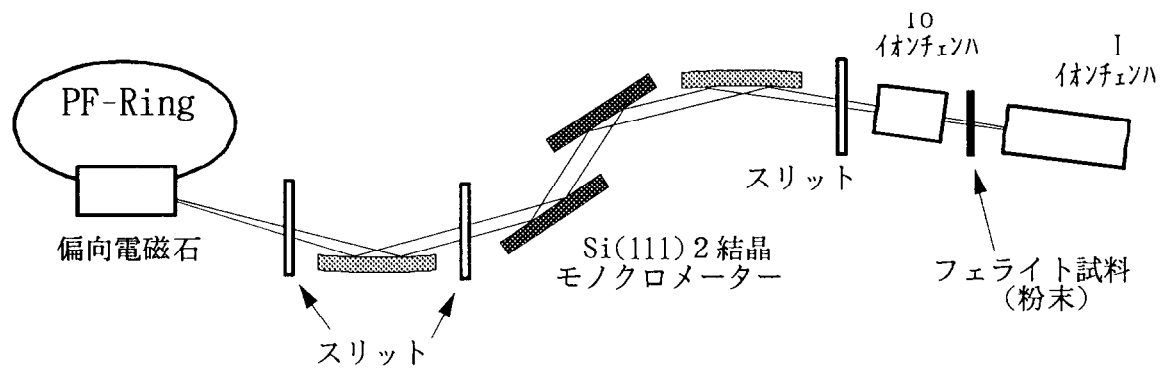


図 3-4

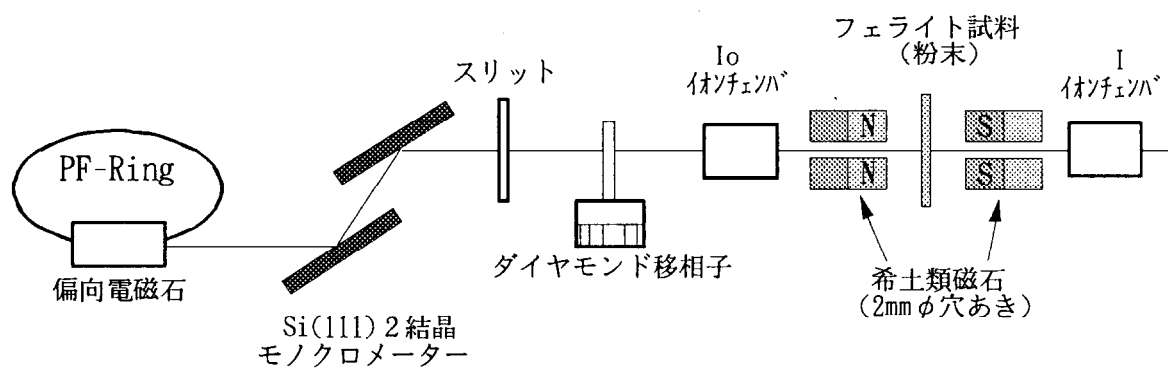
X 線透過型移相子の透過率と移相量.

(a) s 偏光(実線)と p 偏光(破線)の透過率

(b) 移相量の計算



(a)



(b)

図 3-5 吸収スペクトル測定における光学系と測定器系の配置図.

(a) XANES スペクトル測定

(b) XMCD スペクトル測定

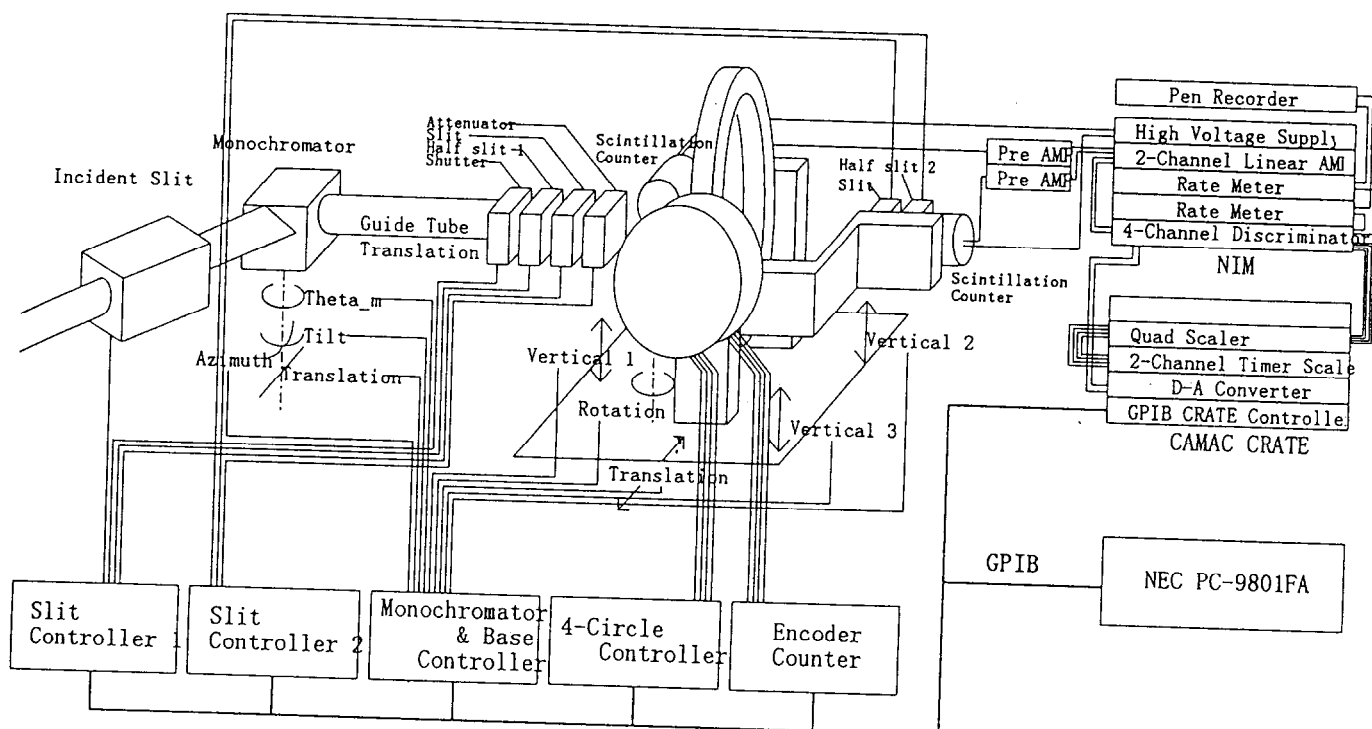


図 3-6 放射光施設 BL-10A の計測器系システムの概念図¹⁴⁾.

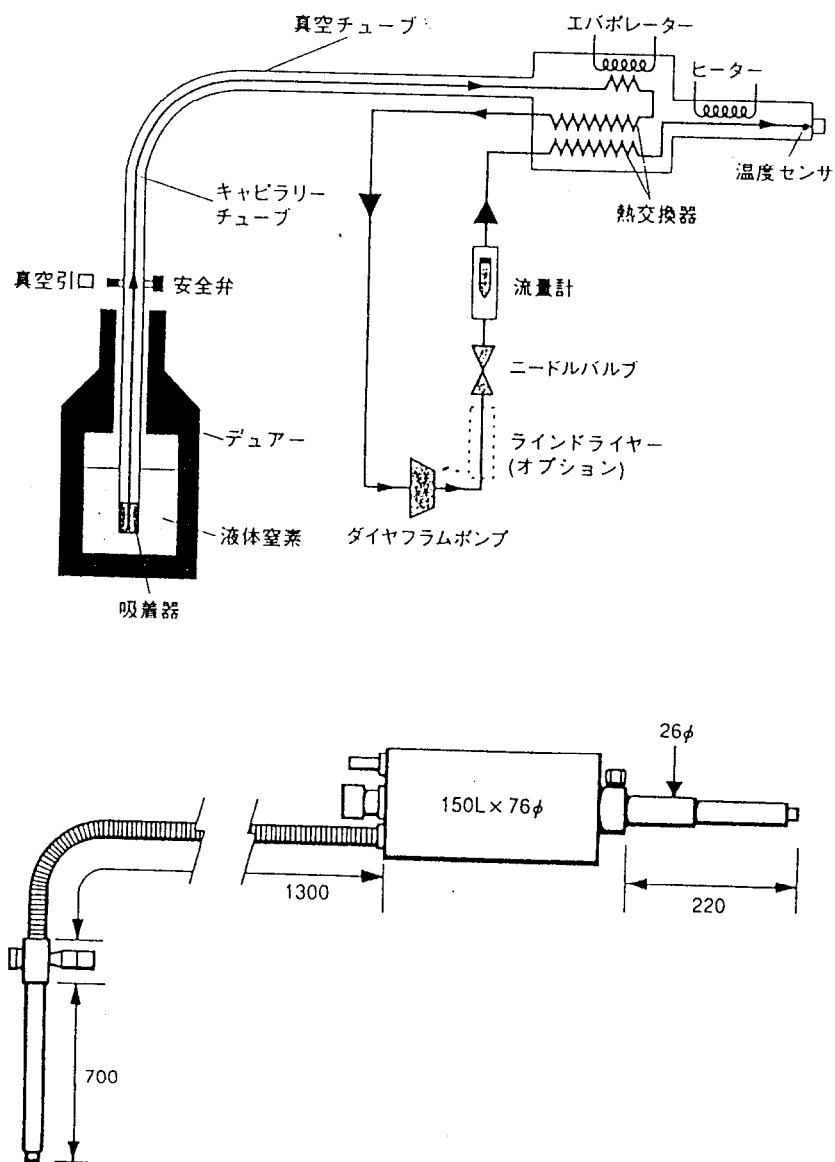


図 3-7 窒素吹き付け型冷却装置の概念図.

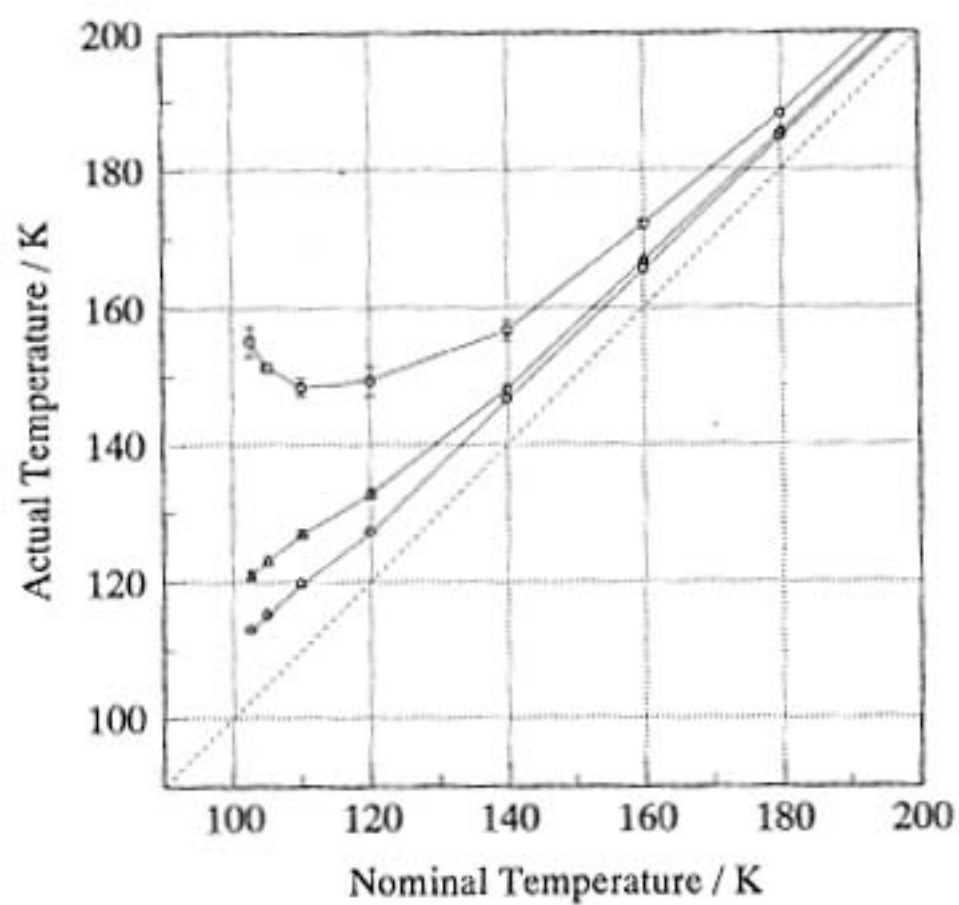


図 3-8 冷却ノズルー試料間距離による温度補正曲線。

第 4 章

Fe²⁺, Fe³⁺ イオン間での原子価差コントラスト法の導入

4.1 概要

弾性散乱による X 線の散乱能は原子によって異なった値を持ち、その大きさは電子の個数にほぼ比例する。周期律表において隣り合う原子番号の元素では散乱能の差が小さく、散乱角で表される $\sin \theta/\lambda$ が大きくなるに従ってそれぞれを X 線で区別することは困難になる。これは異なった価数イオンにおいても当てはまる。同じ元素でもイオン数が異なれば電子密度分布が変化する。従って、そのフーリエ変換で得られる散乱振幅には価数の差が現れる。しかしながらこの場合も高角の散乱角において散乱能の差は著しく減少する。

原子の吸収端近傍の X 線に対しては、共鳴効果によってその原子の屈折率や散乱能が大きく変化する。このような現象は異常分散 (anomalous dispersion) とよばれ、X 線の散乱能に対して異常散乱因子を導入する必要性が生じる。異常散乱因子は複素数であり、吸収端の近傍でのみその値を著しく変化させる。図 4-1 に Cromer and Liberman 法で計算された Mn, Fe, Co の K 吸収端近傍における異常分散項の実数部 f' と虚数部 f'' のエネルギー変化を示す¹⁾。この図からも分かるように、異常散乱を利用することで特定の元素の X 線の散乱能を意図的に変化させ、近接番号の元素と区別 (コントラスト) することができる。放射光の利用頻度の増加とともに積極的に異常散乱を用いた構造解析が行われている²⁾。最近、Fe K 吸収端の吸収実験から Fe²⁺ と Fe³⁺ のしきい値のエネルギーシフトが観察されており、吸収スペクトルから半実験的に f' が計算されている³⁾。計算された Fe²⁺ と Fe³⁺ の f' には吸収端の低エネルギー側において最大で約電子 2.5 個分の差が生

じるという結果が得られている。 f' に価数の変化が現れることは異価イオンに対しても X 線散乱能にコントラストが生じることを意味する。すなわち、異価イオンの空間分布や対称性が X 線回折の異常分散法から求まることになる。この手法は異価イオンの結晶中における座標を直接観察することを可能とする。すなわち混合原子価化合物における電荷整列相転移や電子的な秩序状態への変化を結晶学的に解明する非常に有効な方法と成り得る。

吸収端近傍の波長の X 線で強度データを測定し、積分強度から構造精密化の過程により価数の異なるイオンの f' を算出する試みは粉末 X 線回折で行われている⁴⁻⁸⁾。Attfield は Eu の L_{III} 吸収端における 2 つの波長を用いて Eu_3O_4 のサイトごとの f' と f'' 値を Rietvelt 法で精密化している⁴⁾。得られた結果は Eu(1) と Eu(2) に対して $f' = -23(3)$, $f'' = 12(2)$, Eu(3) に対して $f' = -11(5)$, $f'' = 25(3)$ であった。これらの f' と f'' を Gd^{3+} と Sm^{3+} の値とフィットすることで Eu^{2+} と Eu^{3+} の吸収端のエネルギー値と化学シフトのエネルギー値を対応づけている。しかしながら精密化の過程で Eu(1), Eu(2) と Eu(3) の f' を個別に計算するなどの制限を与えているため、精密化の精度とともに f' の精度にも問題を含んでいる。Kwei 等は Y-Ba-Cu-O 系のホール濃度に対する Cu の価数を見積もっている⁵⁾。精密化の結果, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.09}$ では Cu(1) が +1 価で Cu(2) は +2 価に近く, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ では Cu(1) と Cu(2) とに差が現れず共に +2 価であると示されている(図 4-2)。しかしながら、結果の精度に対する問題点も指摘している。その後も $\text{Ga}^{1+}\text{Ga}^{3+}\text{Cl}_4$ ⁶⁾, Fe_2PO_5 ⁷⁾, $(\text{m-dioxo})\text{Mn}-(2,2'\text{-bipyridyl})_2(\text{BF}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾ 等の f' のエネルギー変化について研究されている。一方、単結晶 X 線回折実験では Gao 等による NbSe_3 についての報告がある⁸⁾。Nb K 吸収端の高低両エネルギー範囲にかけての 6 つの波長を選び、それぞれ 33 の反射を用いて精密化を行い、 Nb^{1+} , Nb^{2+} , Nb^{3+} の f' を求めている。図 4-3 に精密化から得られたそれぞれの価数に対応する f' を示す。精密化によって得られた f' 値は吸収端近傍で最小値を示しているものの各イオン間でのエネルギーシフトは観察されておらず、また f' 値に任意の補正を行っているため絶対値が求められていない。

一般に、吸収端近傍では吸収による効果が大きく異常分散の f' も急激に値を変化させる。回折強度は弾性散乱の f_0 と f' が加わった形で得られるため、これらの値を分離して回折強度に価数の差を反映するためには X 線領域での高エネルギー分解能が要求される。これらの技術上の制約が厳しいためにオーソドックスな単結晶 X 線回折法で収集したデータには誤差がかなり含まれており、その誤差が蓄積されたデータをまともに解析して精密化を

行っても、得られた f' 値は意味のあるデータを示さない。さらに原子散乱因子は温度因子、尺度因子、消衰因子、配向因子等のパラメータとの相関が強いため、異価イオンの f' の評価にはパラメータと物理量との相関を考慮した解析が必要となる。実験に関しては測定誤差を最小限に抑えられる測定器系や用いるサンプルの形状、さらには測定条件の統一化等への配慮が重要であると考えられる。

このような背景より、本研究においては吸収端近傍で異なる価数状態が散乱強度に反映されるかどうかから検討を始めた。異なる価数状態をもつマグネタイト結晶について、席選択的な反射の回折強度を吸収端近傍の7波長で測定した。得られた強度のエネルギー依存性や最小二乗法による構造解析から f' のエネルギーおよび価数依存性や原子価差コントラスト法の有効性について考察した。

4.2 理論

4.2.1 X 線の電荷による散乱¹⁰⁾

原子による X 線の散乱を考える。この場合、散乱強度は質量の2乗に反比例するので原子核による X 線の散乱は無視できる。したがって、この散乱は原子に束縛された電子だけを考えればよい。原子中の電子状態は波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ で記述され、その電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r}) \quad (4-1)$$

と書き表される。ここで $\mathbf{r}$ は原子内にとった原点からの位置であり、 $\phi(\mathbf{r})^*$ は波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ の共役複素数である。つぎに X 線がこの $\rho(\mathbf{r})$ の原子により弾性散乱するときについて考える。入射 X 線と散乱 X 線(波長 λ) の波数ベクトルをそれぞれ $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_1$ とすると、二つの波数ベクトルの位相差 ϕ は、

$$\phi = (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (4-2)$$

である。 $\mathbf{K}$ は散乱ベクトルである。 $\mathbf{K}$ の大きさは

$$|\mathbf{K}| = 2|\mathbf{k}_0| \sin \theta = 2 \sin \theta / \lambda \quad (4-3)$$

となる。よって電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を持つ原子の散乱波の振幅は

$$f(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (4-4)$$

となる。この $f(\mathbf{K})$ は原子散乱因子と呼ばれる。 $f(\mathbf{K})$ は $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_1$ ベクトル間の角度 θ , つまり

散乱角の関数で表される。また原子種により異なった電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を持つため、 $f(\mathbf{K})$ も異なる値を持つ。

いま散乱角 $\theta = 0$ の前方散乱、すなわち $\sin \theta/\lambda = 0$ の場合を考える。この場合 $\mathbf{K} = 0$ で位相の効果はなく、 $f(\mathbf{K})$ は

$$f(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = Z \quad (4-5)$$

となる。これは電子数そのものである。よって隣り合った原子番号の $f(\mathbf{K})$ には電子1個分の差が生じる。しかしながら、一般的に $\sin \theta/\lambda$ が大きくなるとともに隣り合った原子番号の $f(\mathbf{K})$ には差がなくなる。回折強度測定では、ある有限の θ で強度測定が行われるため、一般に X 線で近接原子の区別は困難であるといわれている。

一般の酸化物では、陽イオンの酸化状態は価数を含めて記述される。これは結晶中のイオン間の相互作用が Coulomb の法則でかなり良く記述できることからわかる。酸化数の変化によって最外殻電子 1 個分の電子状態が変化した場合でも、その原子の波動関数には差が生まれる。この差は電子密度分布にも反映されるため、結果として原子散乱因子にも $\sin \theta/\lambda = 0$ において電子 1 個分の差が生まれる。Fe イオンの 2 価と 3 価の原子散乱因子を図 4-4 に示す。 $\sin \theta/\lambda < 0.4$ までの強度データを用いて解析すれば、原理的には Fe^{2+} と Fe^{3+} は区別できるが、その領域にはほとんど Bragg 反射が存在しないため現実的な解析にはならない。これは自由原子モデルから計算した散乱因子を実際の結晶に適用した場合の差と同程度の散乱能の差である。

4.2.2 X 線異常散乱因子

入射 X 線の振動数が原子の吸収端に近いときには、異常分散が生じて屈折率や散乱能が大きく変化する。X 線に対する原子散乱因子 $f(Q, \omega)$ は X 線の波長 λ (エネルギー: $\hbar\omega$) に依存しない Thomson 散乱項 f_0 と、依存する異常分散項 $f' + if''$ を用いて以下のように書き表せる。

$$f(Q, \omega) = f_0(Q) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (4-6)$$

Q は $\sin \theta/\lambda$ の関数である。異常分散項は入射 X 線のエネルギー ($\hbar\omega$) が原子の吸収端に近いときにその絶対値を大きく変化させる。線吸収係数 $\mu(\omega)$ は吸収端 (ω_R) の高エネルギー側で図 4-1(a) のような連続的な値を持つ。このことは原子が連続的に分布した固有振動エネルギー ω_s を持つことに対応し、 ω_s に対する重率を $dg/d\omega_s$ とすると、入射

X線の振動数 ω に対する $f''(\omega)$ は,

$$f''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(dg/d\omega_s)k_d\omega^3}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + k_d^2\omega^2} d\omega_s \quad (4-7)$$

$$\text{ただし } k_d = 2\omega^2/3c^2$$

となる¹¹⁾. このときの $dg/d\omega$ は振動子密度, g は振動子強度, k_d は放射減衰因子である. これを $\omega_K \cdot \omega$ の近傍でのみ値をとるとしてローレンツ型関数で近似すると,

$$f''(\omega) = \frac{\pi}{2} \omega \frac{dg}{d\omega} \quad (4-8)$$

が得られる. 一方, $f'(\omega)$ は

$$f'(\omega) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dg}{d\omega_s} \right) \omega_s \left\{ \frac{\omega_s - \omega}{(\omega_s - \omega)^2} + \frac{\omega_s + \omega}{(\omega_s + \omega)^2} \right\} d\omega_s \quad (4-9)$$

と記述できる. この式に式(4-8)の $dg/d\omega$ を代入すると

$$f'(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f''(\omega_s) \left\{ \frac{\omega_s - \omega}{(\omega_s - \omega)^2} + \frac{\omega_s + \omega}{(\omega_s + \omega)^2} \right\} d\omega_s \quad (4-10)$$

もしくは

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f''(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_s^2 - \omega^2} d\omega_s \quad (4-11)$$

が得られる. このように実数部を虚数部の積分で表したものを分散式, または Kramers-Krönig の分散関係という¹²⁾. 後述するように散乱因子の虚数項 f'' は吸収係数と結び付けられ, 吸収端において大きな値を持つ. 散乱因子が物理量であればこの因果関係は必ず成立するため, 実数項 f' にも大きな変化が生じる. すなわち X 線の入射エネルギーを X 線 XANES 吸収領域に設定すると, 目的原子の異常散乱項のみに大きな変化が得られることになる.

4.2.3 原子価と化学シフト

物質による X 線の吸収スペクトルを観察したとき, 内殻軌道からの電子の励起に相当して吸収係数の立ち上がりが生じる. このしきい値エネルギー (threshold energy) は吸収端と呼ばれる. 吸収端から高エネルギー側 30 eV 以内の領域で得られる吸収スペクトルは

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、物質の電子構造の情報を多く含んでいる。

一般に、同一元素で価数の異なるイオンには化学シフト (chemical shift) が存在する。本来化学シフトは、核磁気共鳴において共鳴線が原子核の周囲の電子状態によって別々の位置に観察される現象をさす。吸収スペクトルにおいては、吸収原子の電子状態によりしきい値のエネルギーにシフトが観察される。このため、本論文では断りがなく後者を化学シフトと呼ぶ。遷移金属化合物の K 吸収端における化学シフトは、吸収元素の酸化状態、電気陰性度、有効電荷や電気陰性度に強く依存している。例えば、化学シフト ΔE は金属原子の有効電荷 q で以下のように表される¹³⁾。

$$\Delta E = aq + bq^2 \quad (4-12)$$

ここで a と b は定数である。上式の有効電荷 q は以下の式によって与えられる。

$$q = n \left\{ 1 - 0.01185 \left(\frac{Z}{r'} + \frac{Z'}{r} \right) \right\} \quad (4-13)$$

ここで Z , r , n はそれぞれ陽イオンの全電子数、イオン半径、酸化数であり、 Z' , r' は陰イオンに対してのものである。Fe イオンに対する有効電荷と化学シフトの曲線を図 4-5 に示す。化学シフトは原子価ばかりでなくスピンの状態 (high スピン, low スピン) や結晶場により、吸収曲線の主吸収端 (main-edge) 部や前吸収端 (pre-edge) 部でも観測される。よって価数による化学シフトの見積もりには、結晶場やスピンの状態が同一条件の試料を用いて系統だてて行うべきである。

Fe の各価数のイオンに対する XANES 吸収スペクトル測定は、 $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 を用いて行われている³⁾。図 4-6 に Fe K 吸収端近傍における XANES 吸収スペクトル測定結果を示す。エネルギー軸は FeO の吸収端 ($E = 7.1196$ keV) をゼロにとったときのエネルギー差である。FeO (Fe^{2+}) と Fe_2O_3 (Fe^{3+}) との間に吸収端近傍で約 5 eV の化学シフトが観察されている。FeO と Fe_2O_3 の Fe イオンは酸素との八面体六配位に位置しているために、これらの電子状態の差は電荷の差のみを反映している。また八面体六配位の B サイトに Fe^{2+} と Fe^{3+} を含む Fe_3O_4 では、価数の平均の電子状態を反映して吸収曲線が Fe^{2+} と Fe^{3+} の化学シフトの中間に位置している。この測定には二結晶モノクロメーターで単色化した放射光が用いられ、粉末試料を透過法で測定している。このときのエネルギー分解能 $\Delta E/E$ は約 1×10^{-4} である。

吸収スペクトルに化学シフトが観察されることは、分散関係により異常散乱因子の実数部 f'

にもエネルギーシフトが生じることを意味する。近接原子を区別する場合と比べてエネルギー分解能や吸収端でのエネルギー選定には十分な注意が必要になる。しかしながら異常分散法を用いることで近接原子を区別する場合と同様に、従来の X 線回折手法や解析法が適用できる。本研究のねらいもここにある。

4.2.4 異常散乱因子の測定法

今までに用いられてきた異常分散項の測定方法を表 4-1 に示す¹⁰⁾。大別すると X 線光学による手法で測定する場合と強度測定による方法がある。前者は比較的制度の高いデータ測が定可能であるとされている。しかし大掛かりな測定器の作成や計測精度等に高度の技術が要求される。また f' と f'' を分離できるものと分離できないものやサンプルの制限がまちまちであったりする。後者の強度測定法は、放射光の出現により比較的容易に精度の高いデータが取れるようになり、最近ではよく用いられている。特に EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 吸収測定の自動化等に伴い、質の良い吸収スペクトルが得られている。吸収スペクトルからは以下の式を用いて f'' を求めることができる^{3,10)}。

$$\begin{aligned} f''(\omega) &= \left(\frac{mc^2 A}{4\pi e^2 \rho N} \right) \omega \mu(\omega) \\ &= \left(\frac{mc^2 A}{4\pi e^2 \rho N} \right) \omega \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I} \end{aligned} \quad (4-14)$$

ここで、 c は光速、 ρ と t は試料の密度と厚さ、 e と m は電子の電荷と質量、 I_0 と I は入射光強度と透過光強度、 N はアボガドロ数、 A が原子量である。よって吸収端近傍の XANES 吸収スペクトルの測定結果と分散関係を用いた計算から半実験的に f' を求めることが可能である。図 4-7 に Kramers-Krönig の変換によって得られた金属 Nb と NbO₂ の f' 実験値を示す⁹⁾。異常分散項の分散式は、「ある原因から生じる影響は光速度より速く伝わらない」という因果律に基づいている。

式(4-14)は無限積分であり、有限なエネルギー範囲での実験値から計算により得られる f' 値には不確定性がのこる。XANES 吸収スペクトルから f' を求めるもう 1 つに Cromer & Liberman の理論式を利用する方法がある^{16,17)}。この方法は理論的な側面から出発している。相対論効果を導入した f' の式は散乱断面積 σ を用いて、

$$f'(\omega) = \frac{c}{2\pi} \int \frac{\varepsilon^2 \sigma(\varepsilon) - \omega^2 \sigma(\omega)}{\omega^2 - \varepsilon^2} d\varepsilon_+ - \frac{\omega}{2} \sigma(\omega) \log \left(\frac{|\omega - \varepsilon_b|}{|\omega + \varepsilon_b|} \right) + \frac{5E_T}{3mc} \quad (4-15)$$

と与えられる¹⁶⁾。ここで ε_b は電子の結合エネルギー、 ε_+ は高エネルギー側での X 線のエネルギー、 ε はそれらの差である。また E_T は原子の全エネルギーである。Fe K 吸収端において測定した FeO と Fe₂O₃ の XANES 吸収スペクトルから吸収断面積を計算し、式(4-15) から求められた Fe²⁺ と Fe³⁺ の実験値 f' を図 4-8 に示す³⁾。 $\Delta E = 0$ eV から ± 5 eV のエネルギー範囲で Fe²⁺ と Fe³⁺ の f' で大きな差が観察されている。この結果から回折実験においても十分に高い分解能の入射光が得られれば、Fe²⁺ と Fe³⁺ の X 線散乱能 f' の差を利用して価数分離したデータの抽出が期待できる。

4.2.5 X 線異常分散法と回折における席選択性

X 線の散乱は結晶中での電子密度の三次元周期性によって生じるため、その散乱振幅は個々の電子による重ね合わせとなる。単位胞中の電子密度をフーリエ変換したものを結晶構造因子 $F(h\ k\ l)$ とすると、運動学的回折理論が成り立つ場合には、その結晶構造の二乗に比例する量が X 線積分強度として観察される。したがって構造因子の位相に関する情報がわかっている場合(たとえば原子座標)、結晶構造因子は各サイトのフーリエ級数和を足し合わせたものとして表される。マグネタイト系スピネル化合物の場合

$$\begin{aligned} F(hkl) = & \sum_{A\text{site}} [f_0 + f' + if'']^A \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp(-W^A) \\ & + \sum_{B\text{site}} [f_0 + f' + if'']^B \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp(-W^B) \\ & + \sum_{oxygen} [f_0 + f' + if'']^{oxygen} \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp(-W^{oxygen}) \end{aligned} \quad (4-16)$$

となる。ここで (x_i, y_i, z_i) と $\exp(-W)$ は A, B サイトおよび酸素の単位胞中の原子座標と Debye-Waller 因子である。

例えば Ni フェライトにおける Ni 原子のサイト占有率を求める場合を考える。A サイトにおける散乱能 f_A は Fe と Ni の散乱能 f_{Fe} , f_{Ni} とモル分率 X と $(1-X)$ を用いて以下のように書ける

$$f_A = X f_{Fe} + (1-X) f_{Ni} \quad (4-17)$$

通常, Mo の波長($\lambda = 0.71069$ Å)等では f_{Fe} と f_{Ni} の差は最大で電子 2 個分であり、たとえ

求まったとしても観測精度の問題から得られたモル分率には大きな誤差が含まれる。一方、Fe の吸収端近傍の波長を用いると Fe の f' の値が負に大きく変化する。散乱強度への寄与は大部分が実数項の f_0 および f' であるため、それらの和で表される f_{Fe} は f_{Ni} に比べてより小さい値となる。すなわち近接原子番号の Fe と Ni のモル分率が精度良く求められ、X 線による原子の区別が可能となる。

スピネル構造は空間群 $Fd\bar{3}m$ で A, B サイトの座標はそれぞれ特殊位置の $8a(1/8, 1/8, 1/8)$ と $16d(1/2, 1/2, 1/2)$ である。よって酸素の座標 (u パラメータ) が既知となっていて熱振動が無視できる場合、各サイトの結晶構造因子はそれらの散乱能の関数で表される。表 4-2 に酸素の u パラメーターを理想値 0.255 のとした場合の、各反射 $h k l$ に対する構造因子の計算結果を示す。A サイトの点対称 (site symmetry) $\bar{4}3m$ と B サイトの点対称 $\bar{3}m$ からは超過消滅則が現れる。A サイトは $h k l$ 反射に対しては $h = 2n+1$ もしくは $h + k + l = 4n$ のいずれかの条件が成り立つ場合に寄与する。同様に B サイトは $h k l$ 反射に対して $h = 2n+1, h, k, l = 4n+2, h, k, l = 4n$ の場合に寄与する。この回折条件から B サイトの位相項がゼロとなる $0 2 2, 2 2 4, 0 2 6, 2 4 6, 0 6 6, 4 6 6$ 反射と、逆に A サイトの位相項がゼロとなる $2 2 2, 2 2 6$ 反射が存在することとなり、席選択性 (site selectivity) が現れる。また $0 4 6$ 反射はすべてゼロになり、消滅則と矛盾しないことがわかる。異常分散法は既知の散乱能の変化からサイト中の近接原子の占有率を求める方法である。一方、マグネタイトの場合、構成元素は Fe のみであることより各サイトのモル分率は既知である。よって Fe K 吸収端近傍のエネルギーで反射の回折強度変化は原子散乱因子の変化に対応する。すなわち A サイトもしくは B サイトの電子状態を反映した散乱能の知見が得られることになる。また式 (4-16) において A サイトと B サイトの f' をパラメータとして最小二乗法で精密化することで、精度的議論は必要であるが各サイトの価数状態の差が f' に反映されることが期待される。

4.3 実験

4.3.1 Fe K 吸収端近傍でのエネルギー軸の定義

本研究では目的とする入射 X 線を正確に得るために以下のようなスケールを定義した。波長選択ルーチン毎に Fe の金属箔 (Fe foil: $5\mu\text{m}^2$) と FeO 粉末の XANES 吸収測定

を行い、あらかじめ決定しているスペクトル中の基準点を吸収端の標準エネルギーとしてモノクロメーター角にフィードバックをかけている。波長変更時には常にこれらの補正を行うことで波長選択に伴うエネルギー軸の統一を図っている。基準エネルギーは *Fe foil* に対しては吸収端の立ち上がり (threshold) の低エネルギー側からの第一変極点を 7.1120(9) keV とし¹⁸⁾, *FeO* 粉末では第二変極点を 7.1196 keV と定義した³⁾。BL-3A で測定した *Fe foil* および *FeO* の XANES 吸収スペクトルとそれらのエネルギー軸との関係を図 4-9 に示す。この補正は *Fe K* 吸収端付近で行ったすべての回折実験でルーチン化しており、系統的なデータの互換性を保証している。

4.3.2 *Fe K* 吸収端近傍の7波長での回折実験

Fe K 吸収端近傍の7つの波長によるマグネタイト単結晶回折実験は BL-10A 設置の四軸回折計を用いて室温にて行った。これらの波長を高エネルギー側から No. 1~7 と定義した。No.1~7 の波長とそのときのエネルギー値を各波長における測定後の独立反射数および平均化後の反射数と合わせて表 4-3 に示す。各反射の強度データは ω -2 θ ステップスキャンによるプロファイルの形で得られた。本実験で用いたマグネタイト単結晶の格子定数 8.375(2) Å と入射波長 約 1.74 Å から測定可能な反射領域は $\sin \theta/\lambda \leq 0.48$ と見積もられる。よってこの範囲内で最も高角の反射となる 0 0 8 反射までを測定した。スキャン幅 $\Delta\omega = 0.8^\circ$, ステップ数 80, 1 秒/ステップ で得られた反射プロファイルに対して, Lorentz 因子の補正を行って積分強度を得た。実験中, 蓄積リングは 2.5 GeV で, 蓄積電流値は 360~250 mA の間で緩やかに低下しており, 2 2 2 標準反射を 20 反射おきに測定することでその減少分を規格化して補正した。放射光の直線偏光は散乱面に対して垂直であるため偏光因子 p は常に 1 となる。最後に規格化を行った積分回折強度データに Lorentz 因子の補正を行うことで構造因子を得た。

4.3.3 最小二乗法を用いた各サイトの f' の精密化

得られた構造因子に吸収補正を行った後, 非線形最小二乗プログラム RADY¹⁹⁾ により消衰補正および構造パラメータや異常散乱因子 f' を精密化した。精密化はモデルから計算された構造因子 F_{cal} と F_{obs} を各反射でつじつまの合うように各種パラメータを求めて行く。本精密化において変化しうるパラメーターは消衰因子, 酸素座標 (u , u , u), A, B サイトと酸

素の原子散乱因子 (f_0, f', f'') と温度因子である。原子散乱因子の弾性散乱項であるトムソン散乱因子には International Tables for X-ray Crystallography (1974)²⁰⁾ と Tokonami (1965)²¹⁾ の表を採用した。A サイトは Fe^{3+} , B サイトは Fe^{2+} と Fe^{3+} の平均値を用いた。 f'' 値は式(4-14) から Fe_3O_4 粉末試料の吸収係数から求めることが可能である。しかし吸収体の厚さの見積もりに大きな誤差を含むことから、本実験では BL-3A にて測定した Fe_3O_4 の XANES 吸収曲線を f', f'' 数表²²⁾ 中の Fe の f'' 値に内挿することで得ている。また同様にして吸収形数の数表²³⁾ を用いて Fe の線吸収係数を導き出し、 Fe_3O_4 の吸収補正因子を算出している。最小二乗法では精密化パラメーターに対し観測値が多いほどその精度が増す。よって精度を上げるためには精密化するパラメータの個数を減らすか、観測値を増やす必要がある。Fe K 吸収端近傍では $\sin \theta/\lambda \leq 0.48$ であるために測定可能反射数が Mo $K\alpha$ に比べて極端に減少する。酸素座標は波長によらず一定値をとることは明白であることから、吸収端での精密化において Mo $K\alpha$ で得られた値 $u = 0.25549(1)$ を用いた。また、その他の変数も Mo $K\alpha$ の精密化で得られた各種パラメータ値を吸収端での精密化の初期値とすることで最小二乗法による精密化での発散に対処した。精密化では $F_{\text{obs}} \geq 3\sigma$ を満たし、等価な反射を平均した 21 個の反射を観測値として用い、A,B サイトの f' を尺度因子、消衰因子、温度因子と同時に変化させて精密化した。

4.4 結果と考察

4.4.1 サイト分離された反射強度のエネルギー依存性

各波長で得られた A サイトが寄与する 0 2 6 と 2 4 6 反射, および B サイトが寄与する 2 2 2 と 2 2 6 反射の F_{obs} を図 4-10 に示す。吸収端近傍での F_{obs} において f' に相当する特徴的な変化が見られた。特に注目すべき点として A サイトが寄与する F_{obs} と B サイトが寄与する F_{obs} とではその最小値のエネルギーが異なっていることが挙げられる。その差は約 2.1 eV となる。これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の化学シフト量である 5 eV の約半分, 便宜上 $\text{Fe}^{2.5+}$ としたときのシフト量と非常に近い。これは B サイト中で電子のホッピングが生じてイオン価数が平均 2.5 価になっているという Mössbauer の実験結果と調和的である²⁴⁾。すなわち B サイトの電子状態が混合状態の 2.5 価に近いことを示している。

反射強度には f_0 および酸素の項の寄与がある。 f_0 は $\sin \theta/\lambda$ の関数であり反射指数

により異なる値をもつ。また酸素の位相項も各反射で異なるため、以下のような方法で強度の規格化を行った。例として 2 2 2 反射について説明する。原子散乱因子を f_0 と f' の和と近似した場合の構造因子は以下のように書き表される。

$$F(2\ 2\ 2) = 4(f_0 + f')^B - 7.953(f_0 + f')^{\text{oxygen}} \quad (4-18)$$

B サイトの f_0 , および酸素の f_0 と f' 値はエネルギーに依存しないため, No.7 とそれ以外の波長 No.x とではそれらの値の変化は生じない。すなわちそれらの差は B サイト中の f' の差のみで書き表せることになる。

$$\Delta F(2\ 2\ 2) = F_{\text{No.x}}(2\ 2\ 2) - F_{\text{No.7}}(2\ 2\ 2) = 4(\Delta f')^B \quad (4-19)$$

同様に 2 2 6 反射も $4(\Delta f')^B$ が得られる。一方, A サイトが寄与する 0 2 6, 2 4 6 反射は $2(\Delta f')^A$ が得られる。またこれら 2 者を比較するにはそれぞれの係数で割れば良い。図 4-11 に $\Delta F(0\ 2\ 6)/2$, $\Delta F(2\ 4\ 6)/2$, $\Delta F(2\ 2\ 2)/4$, $\Delta F(2\ 2\ 6)/4$ のエネルギー変化を吸収実験から得られた f' 値とともに示す。Fe^{2.5+}の f' 曲線は Fe²⁺と Fe³⁺の実験値³⁾の平均を取ってプロットしてある。0 2 4 と 2 4 6 および 2 2 2 と 2 2 6 反射のエネルギー変化はそれぞれで良い一致を示している。A サイトに寄与する反射のエネルギー変化は吸収実験から求めた Fe³⁺の f' 値(破線)と非常に良い一致を示した。また B サイトに寄与する反射の場合も一連のエネルギー変化が Fe^{2.5+}のもの(実線)に対応している。特に、それぞれのエネルギーの最低値が Fe³⁺と Fe^{2.5+}のそれとほぼ等しく、回折強度においても各サイトの電子状態を反映した化学シフトが現れることが明らかになった。Fe³⁺のみを含む A サイトが寄与する反射の曲線の方が吸収端で鋭い負のピークを持つことが分かる。この傾向も B サイトに 2 種類のイオンが混在することを示唆する。絶対値についての情報は構造精密化から求める必要があるが、サイト間での構造因子の相異がそれぞれのサイトの f' を反映したものであることは明らかである。

4.4.2 構造精密化による各サイトの f' の導出

一般に対称心が存在しない結晶に対して異常分散がある場合, $F(h\ k\ l) = F(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$ なる Friedel 則が成り立たなくなる。これは複素平面上での f'' の位相が $h\ k\ l$ と $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$ とで異なるためである。吸収端近傍では f'' の絶対値が大きく変化するため, f'' の取り扱いには注意が必要である。マグネタイトは対称中心をもつ結晶であり一般に Friedel 則が成り立つ。本実験においても測定値の比較を行い、同時反射によると思われる強度変化

以外に大きな強度異常は確認されなかった。また精密化においては $Fd\bar{3}m$ の空間群において原点を対称心にとる Choice 2 の symmetry を採用した。各波長における精密化は、 R 因子が 2.0~5.0 % で収束した。各パラメーターの精密化の結果を表 4-5 に示す。

図 4-12 に精密化によって得られた A サイトの f' のエネルギー依存性を示す。点線は吸収実験から求められた Fe^{3+} の f' である。 $E = 7.1237$ keV において最小値 -8.9 e を得た。この値は吸収実験から得られた最小値とそのエネルギー値 $f' = -8.986$, $E = 7.1236$ keV と良い一致を示している。また各波長領域においても吸収実験から求められた f' 値とほぼ一致した。B サイトの f' のエネルギー依存性を図 4-13 に示す。 $E = 7.1218$ keV において最小値 -6.4 e を得た。吸収実験から求められた f' から計算された $Fe^{2.5+}$ の曲線を同図に示す。この曲線の最小値は $E = 7.122$ keV で $f' = -8.278$ である。 f' 値に差があるもののエネルギー依存曲線の傾向は $Fe^{2.5+}$ の曲線と類似している。

つぎに A, B サイト間の f' について見ていく。図 4-14 に回折実験から得られた両サイトの f' を吸収実験から得られた曲線とともに示す。両サイト間の f' の最小値におけるエネルギーシフト量は F_{obs} プロットの結果と同様に約 2.1 eV であり、各サイトの電子状態を反映したエネルギーシフトが構造精密化の手法を用いた解析からも検出できた。一方、それぞれのエネルギーにおける f' の絶対値についてみていく。吸収端の極近傍領域 (No.1~3) ではこれらの差は非常に大きいものとなり、最大で 2.4 e となった。しかしながら、吸収端から低エネルギー側の No. 7 においても両サイト間の差が生じる結果となった。この差は No. 5 と No. 6 とともにほぼ等しい値であった。ここで各サイト f' の絶対値と構造因子について考察する。構造因子の観測値 F_{obs} は f_0 と f' の和の形で得られるために、 f' を評価するためには f_0 の値の誤差が問題になる。今回計算に用いた B サイトの f_0 は Fe^{3+} の f_0 値に外殻電子 1 個分の散乱能を 1/2 倍して加えて便宜上 $Fe^{2.5+}$ の散乱因子モデルとしている。そこで B サイトの f_0 を Fe^{2+} として計算した結果を図 4-14 に示す。図 4-13 と比べた場合、A サイトの f' 値はほとんど変化しないにもかかわらず吸収端から離れた波長の A, B 両サイト間の f' 値の差は生じていない。すなわち f_0 値の見積もり方により f' 値は相対的に変化することが分かる。今回の A サイトの結果は、吸収実験から得られた f' 値と良い一致を示しており、計算時に採用した f_0 値が A サイト Fe^{3+} イオンのモデルとして妥当であると考えられる。一方、B サイトは電子がホッピング状態にある。そのため自由電

子モデルから計算された f_0 値では B サイト中の電子モデルを満足できていない可能性が考えられる。2.1 でも述べたように、クラス III の状態に対しては X 線散乱による酸化状態の検出には限界があり、自由電子モデルとは異なる f_0 値を導入する必要があると思われる。しかしながらこの誤差を考慮しても、図 4-14 の吸収端近傍での両サイトの f' には有意義な差が生まれることが分かった。すなわち B サイト中のイオンが $\text{Fe}^{2.5+}$ に相当する室温での実験結果においてさえも原子価差がコントラストされた。よって Fe^{2+} と Fe^{3+} が各々のサイトに存在するとされる低温相においては、これらの間の f' に更に大きなコントラストが反映されると期待される。

以上をまとめると、高エネルギー分解能を用いた入射 X 線の異常分散効果を用いた場合、X 線で異なる電子状態のイオンを区別可能であると結論される。

4.5 まとめ

Fe K 吸収端近傍によるマグネタイト単結晶回折実験からは席選択的な反射強度のエネルギー依存性、および精密化の手法から得られる A, B 両サイトの f' のエネルギー依存性を求めた。

X 線積分反射強度からサイト分離された構造因子を求め、そのエネルギー依存性を研究した。A サイトに寄与する 0 2 6 と 2 4 6 反射では、吸収実験から求めた Fe^{3+} の f' のエネルギー依存曲線と非常に良い一致を示した。また B サイトに寄与する 2 2 2 と 2 2 6 反射では $\text{Fe}^{2.5+}$ と仮定した f' を良く説明できることが分かった。A, B 両サイトの寄与する反射のエネルギー依存曲線において、最小の f' を示すエネルギー値に約 2.1 eV のシフトが存在した。このシフト量は吸収実験から求められた化学シフトとほぼ一致し、化学シフトが回折実験においても観測できた。

精密化の手法を用いて得られた A, B 両サイトの f' 値は化学シフトのみならず、 f' の絶対値においても吸収実験から得られた f' 値とよく合うことが示された。特に A サイトの f' は吸収端の前後において吸収実験から求まる Fe^{3+} の f' を良く再現でき、吸収端近傍では B サイトとの間に大きな f' の差が得られた。B サイトの f' の計算結果からホッピング状態のイオンに対する吸収端近傍での弾性散乱因子の取り扱いに自由原子モデルを用いることの限界が示唆された。今後の検討課題になると思われる。

エネルギー依存回折強度データと結晶構造精密化の手法から計算された f' の比較から, 異なる価数状態のイオンが本実験で十分にコントラストをつけられることが分かり, 原子価差コントラスト法の有効性を確認した.

参考文献

- 1) S. Sasaki : KEK Report 88-14 (1989).
- 2) K. Tsukimura, S. Sasaki and H. Ohashi : Acta. Cryst. B46 (1990) 493.
- 3) S. Sasaki : Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 1575.
- 4) J. P. Attfield : Nature 343 (1990) 46.
- 5) G. Kwei, R. B. Von Dreele, A. Williams, J. A. Goldstone, A. C. Lawson II and W. K. Warburton : J. Mol. Str. 223 (1990) 383.
- 6) A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham and D. E. Cox : Acta Cryst. B47 (1991) 155.
- 7) J. K. Warner, A. K. Cheetham, D. E. Cox and R. B. Von Dreele : J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 6074.
- 8) Y. Gao, A. Frost-Jensen, M. R. Pressprich and P. Coppens : J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 9214.
- 9) Y. Gao, M. R. Pressprich and P. Coppens : Acta Cryst. A49 (1993) 216.
- 10) 三宅静雄 : X線の回折 (朝倉書店).
- 11) 深町共栄 : 日本結晶学会誌 19 (1977) 51.
- 12) K. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura and M. Okunuki : Acta Cryst. 17 (1977) 34.
- 13) U. C. Srivastava and H. L. Nigam : Coord. Chem. Rev. 9 (1972) 275.
- 14) P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan and C. N. R. Rao : J. Phys. C 12 (1979) 2439.
- 15) 細谷資明 : 日本結晶学会誌 19 (1977) 68.
- 16) D. T. Cromer and D.A. Liberman : J. Chem. Phys. 53 (1970) 1891.
- 17) D. T. Cromer and D.A. Liberman : Acta Cryst. A 37(1981) 167.
- 18) J. A. Bearden and A. F. Burr : Rev. Mod. Phys. 39 (1989) 125.
- 19) S. Sasaki : KEK Internal 87-3 (1987).
- 20) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV (1974) Table2.2B.
- 21) M. Tokonami : Acta. Cryst. 19 (1965) 486.
- 22) S. Sasaki : Numerical Tables of Anomalous Scattering Factors Calculated by the Cromer and Liberman's Method, KEK Report 88-14 (1989).

- 23) S. Sasaki: X-Ray Absorption Coefficients of the Elements (Li to Bi, U), KEK Report 90-16 (1990).
- 24) R. S. Hargrove and W. Kündig: Solid State Commun. 8 (1970) 303.

表 4-1 原子散乱因子異常分散項の測定方法 ¹⁵⁾.

手法		求めるもの	
光学的方法	屈折率法	Bragg 角からの外れ	f'
		全反射の臨界角	f'
		プリズムのふれ角	f'
	ペンデル縞法		f'
	X 線干渉計法		f'
強度測定法	吸収係数測定法 二結晶法		f''
	一結晶 SSD 法		f''
	ボルマン効果法		f''
	粉末結晶絶対強度測定法		f' f''
	単結晶回折強度測定法		f' f''
	強度比法 SSD 法		f' f''
	SOR-X 線法		f' f''
間接計算法	分散公式法		$f' \leftarrow (f'')$

表 4-2

スピネル構造の結晶構造因子.

h	k	l	A	B	C
1	1	1	-1.414	2.000	0.377
0	2	2	-2.000	0.000	-0.032
2	2	2	0.000	4.000	-7.953
1	1	3	-1.414	-2.000	0.126
1	3	3	1.414	-2.000	0.624
0	0	4	-2.000	4.000	7.937
2	2	4	2.000	0.000	-0.031
0	4	4	2.000	4.000	7.874
4	4	4	-2.000	4.000	7.812
1	1	5	1.414	2.000	0.874
1	3	5	1.414	-2.000	-0.373
0	2	6	2.000	0.000	-0.094
2	2	6	0.000	4.000	-7.827
0	4	6	0.000	0.000	0.000
2	4	6	-2.000	0.000	-0.093
0	6	6	-2.000	0.000	-0.281
4	6	6	2.000	0.000	-0.279
1	1	7	1.414	-2.000	0.627
1	3	7	-1.414	-2.000	1.111
0	0	8	2.000	4.000	7.749

$$F(\mathbf{h}) = A(f_0 + f' + f'')^A + B(f_0 + f' + f'')^B + C(f_0 + f' + f'')^{Oxygen}$$

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{h}) = & (f_0 + f' + f'')^A \sum_{A\text{site}} \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \\
& + (f_0 + f' + f'')^B \sum_{B\text{site}} \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \\
& + (f_0 + f' + f'')^{Oxygen} \sum_{Oxygen} \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}
\end{aligned}$$

表 4-3 吸収短近傍 7 波長のエネルギーと回折強度条件

No.	1	2	3	4	5	6	7
λ (Å)	1.7399	1.7405	1.7410	1.7415	1.7436	1.7483	1.7552
E (keV)	7.1259	7.1237	7.1216	7.1194	7.1108	7.0916	7.064
h (min,max)	-8, 8	-8, 8	-7, 7	-8, 8	0, 8	0, 8	-7, 8
k (min,max)	0, 8	0, 8	0, 7	0, 8	0, 8	0, 8	0, 8
l (min,max)	-8, 8	-8, 8	-8, 1	-8, 8	-8, 8	-8, 8	-8, 8
No. of reflections							
Observed	314	296	132	307	161	161	199
Used	264	242	112	251	130	131	159
Avaraged	21	21	21	21	21	21	21

表 4-4 Fe K 吸収端 7 波長の精密化による構造パラメータと異常分散因子 f'

No.	1	2	3	4	5	6	7
A (1/8, 1/8, 1/8)							
f'	-8.2(8)	-8.9(10)	-5.6(9)	-8.1(5)	-6.2(3)	-4.6(3)	-4.2(4)
u_{11}	0.008(1)	0.008(1)	0.011(1)	0.009(1)	0.0041(3)	0.0023(4)	0.0032(3)
$B_{\text{equiv}} (\text{\AA})$	2.2(1)	2.3(1)	2.9(1)	2.4(1)	1.16(3)	0.64(4)	0.88(3)
B (1/2, 1/2, 1/2)							
f'	-5.9(8)	-6.4(10)	-7.4(9)	-6.5(4)	-5.5(3)	-4.3(4)	-3.8(4)
u_{11}	0.0123(4)	0.014(1)	0.011(1)	0.0103(3)	0.0023(1)	0.0004(2)	0.0021(1)
u_{12}	-0.0002(1)	-0.0002(2)	-0.0005(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)	0.0001(1)	0.0001(2)
$B_{\text{equiv}} (\text{\AA})$	3.45(4)	3.7(1)	3.1(1)	2.91(3)	0.65(1)	0.15(2)	0.59(2)
Oxygen (x, x, x)							
x	0.2555	0.2555	0.2555	0.2555	0.2555	0.2555	0.2555
u_{11}	0.0033(3)	0.0064(4)	0.0112(3)	0.0091(3)	0.0018(2)	0.0017	0.0014(2)
u_{12}	0.0010(3)	0.0010(3)	0.0007(3)	0.0009(2)	0.0005(2)	-0.0001	0.0002(4)
$B_{\text{equiv}} (\text{\AA})$	0.94(2)	1.81(4)	3.15(3)	2.51(3)	0.53(2)	0.48	0.39(2)
R factor	0.030	0.043	0.042	0.030	0.022	0.030	0.017
wR factor	0.033	0.050	0.045	0.035	0.026	0.032	0.019

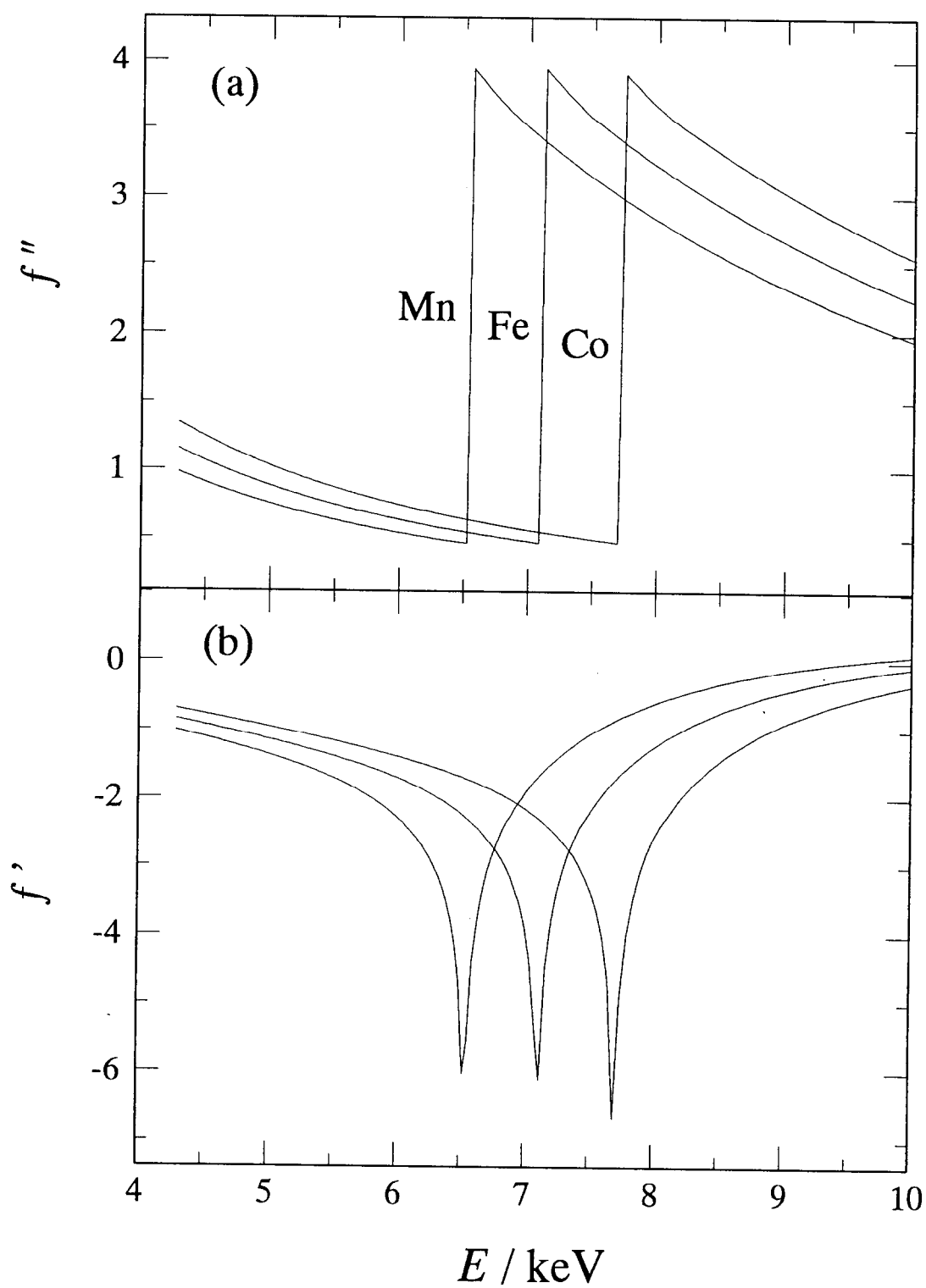


図 4-1 Mn, Fe, Co の K 吸収端における異常散乱因子 f' , f'' のエネルギー依存性¹⁾.

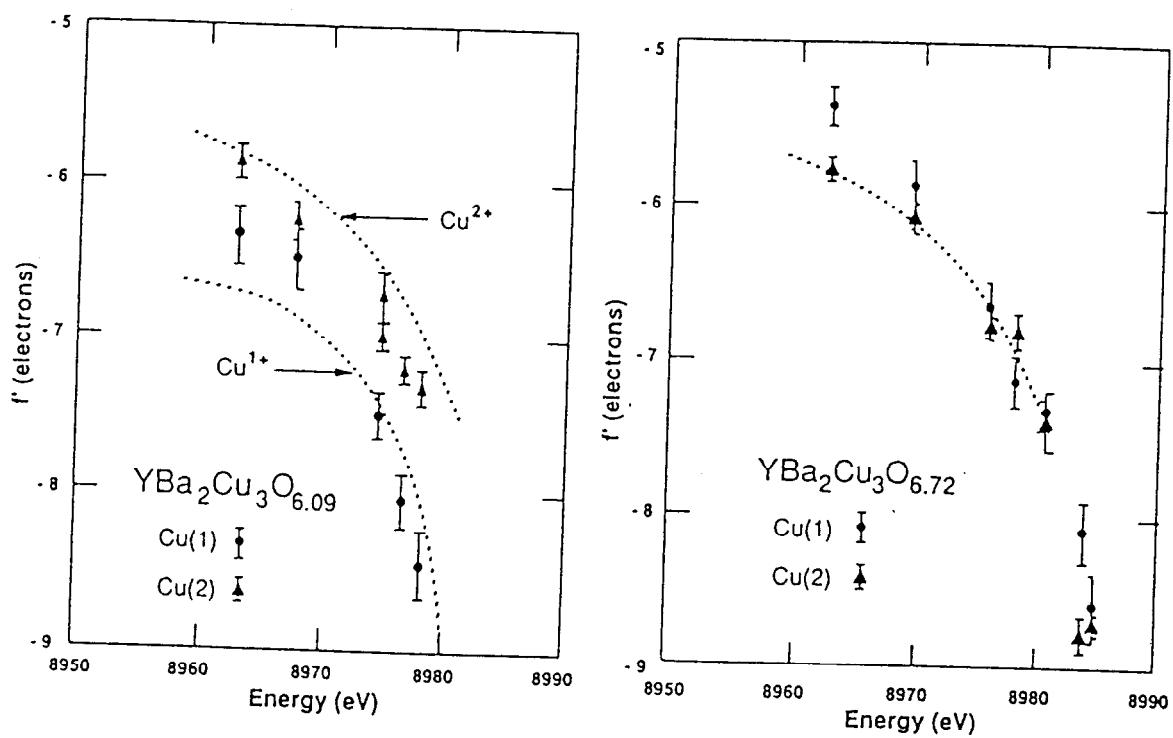


図 4-2 粉末 X 線回折から求められた f' 値のエネルギー依存性⁵⁾.

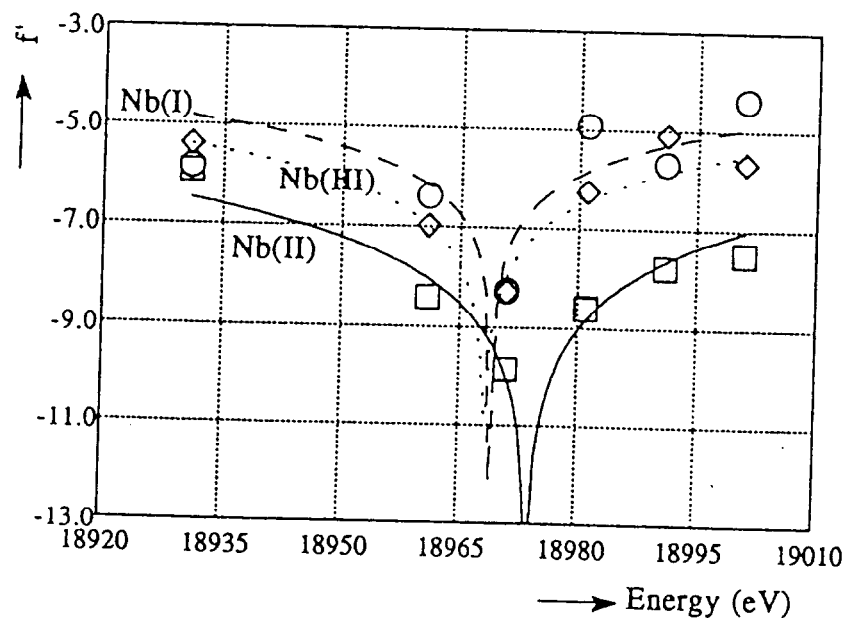


図 4-3 単結晶 X 線構造解析から求めた f' 値のエネルギー依存性⁸⁾.

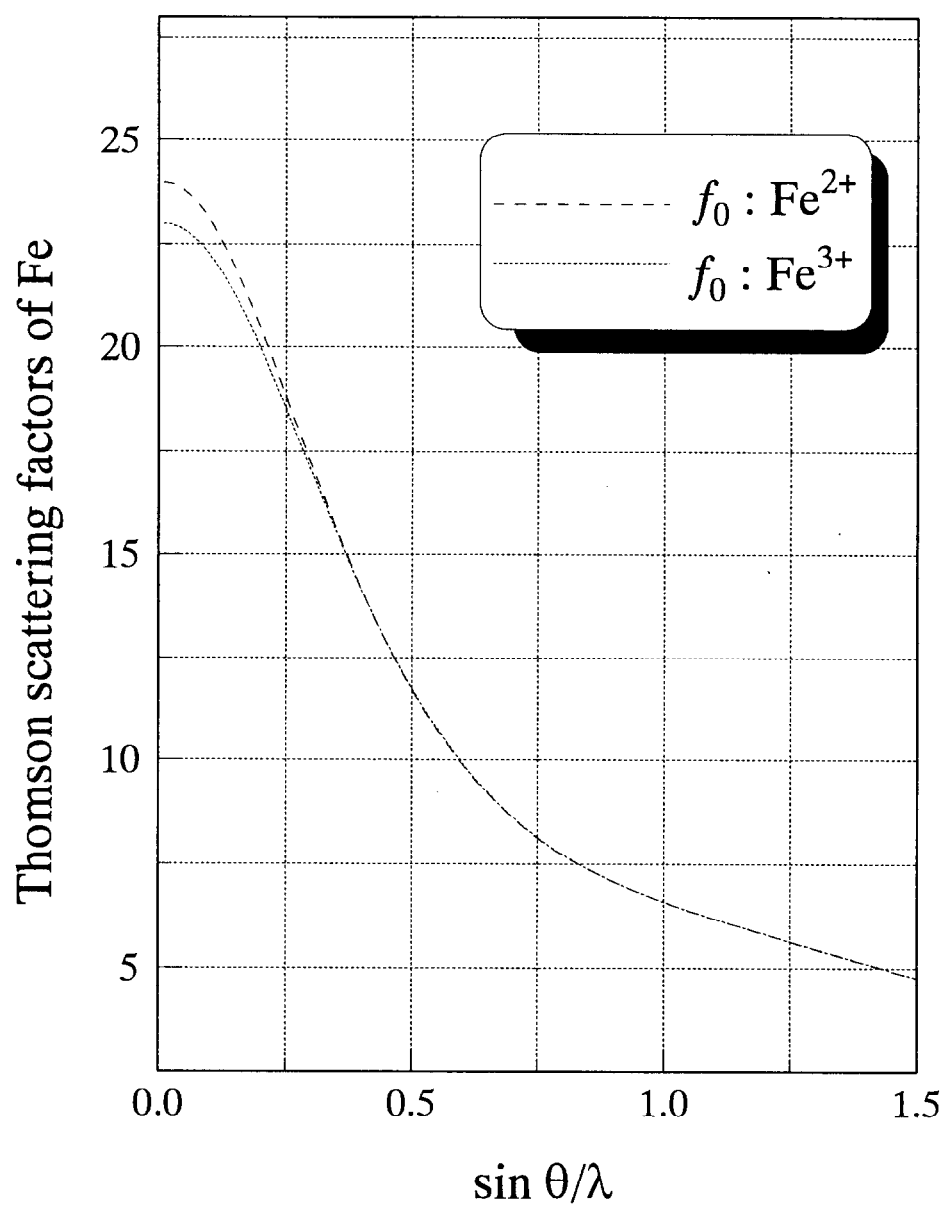


図 4-4 鉄イオンの原子散乱因子(弾性散乱項).

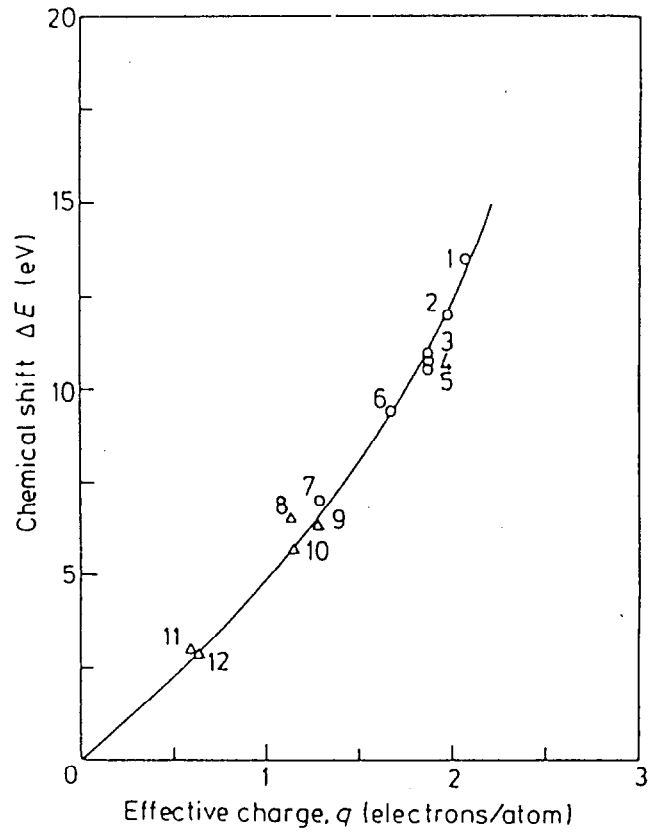


図 4-5

鉄イオンの有効電荷と化学シフトとの関係¹³⁾.

数字の順番に $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, LaFeO_3 , EuFeO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , FeS , FeF_2 , FeCl , FeSe , FeAs .

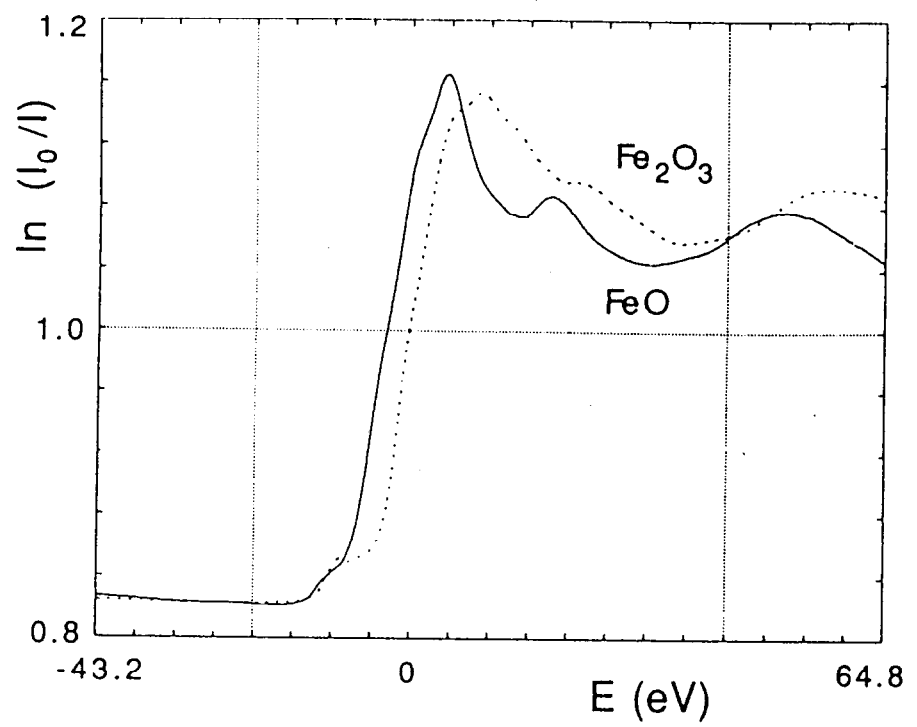


図 4-6 Fe K 吸収端における XANES 吸収スペクトル³⁾.

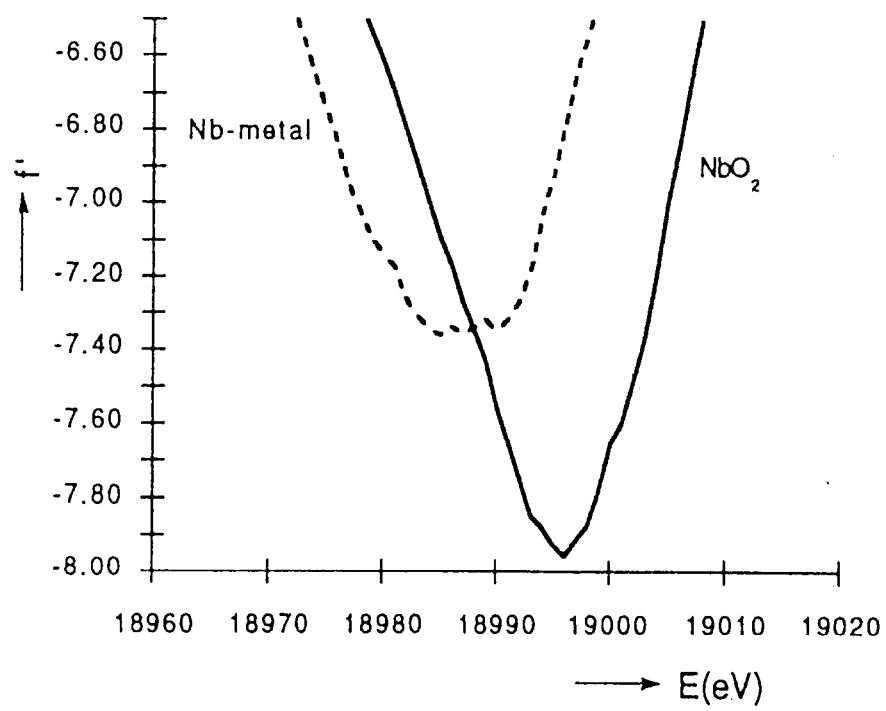


図 4-7 吸収データから求められた Nb の f 値⁸⁾.

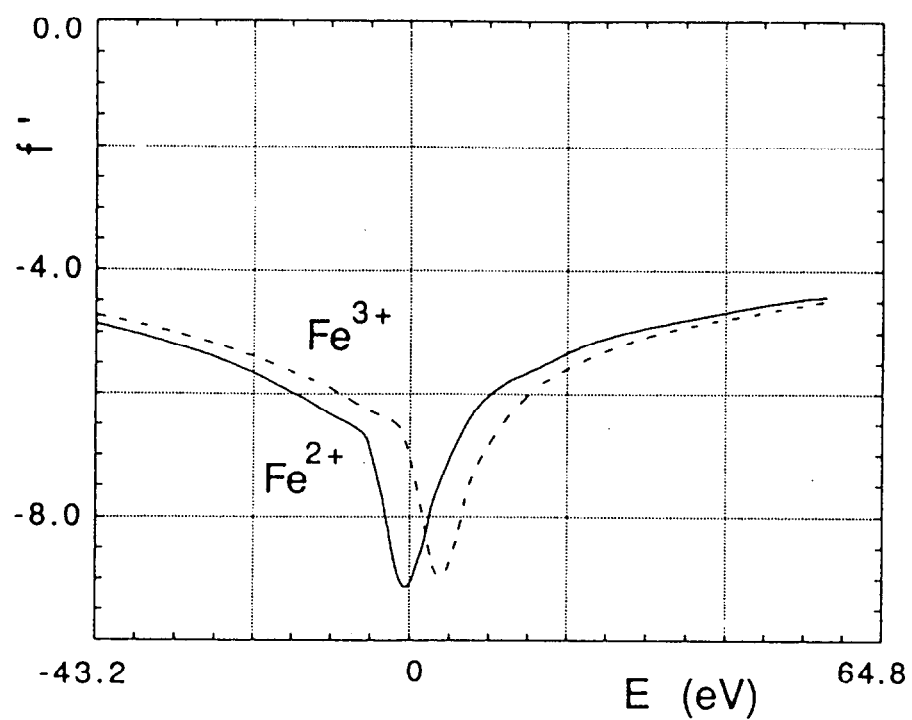


図 4-8 吸収データから求められた Fe イオンの f' 値³⁾.

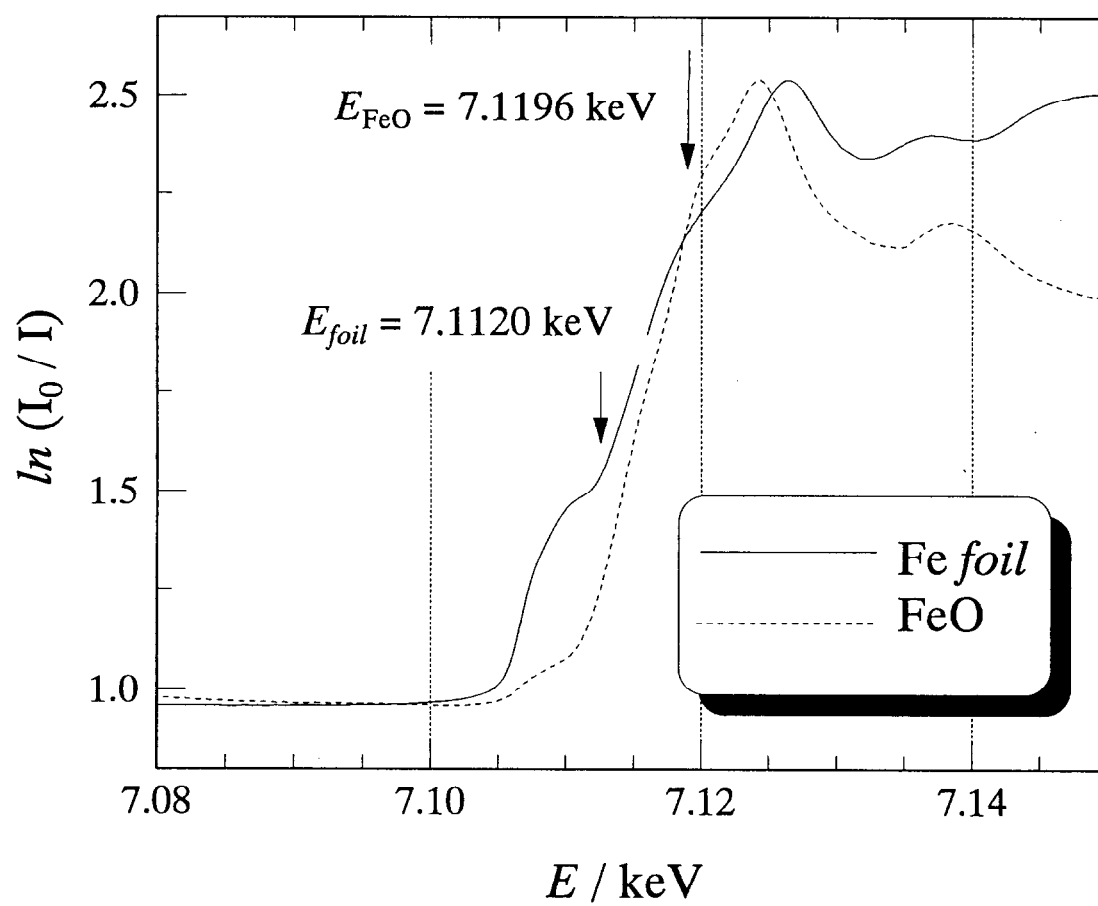


図 4-9 Fe K 吸収端における標準エネルギー値.

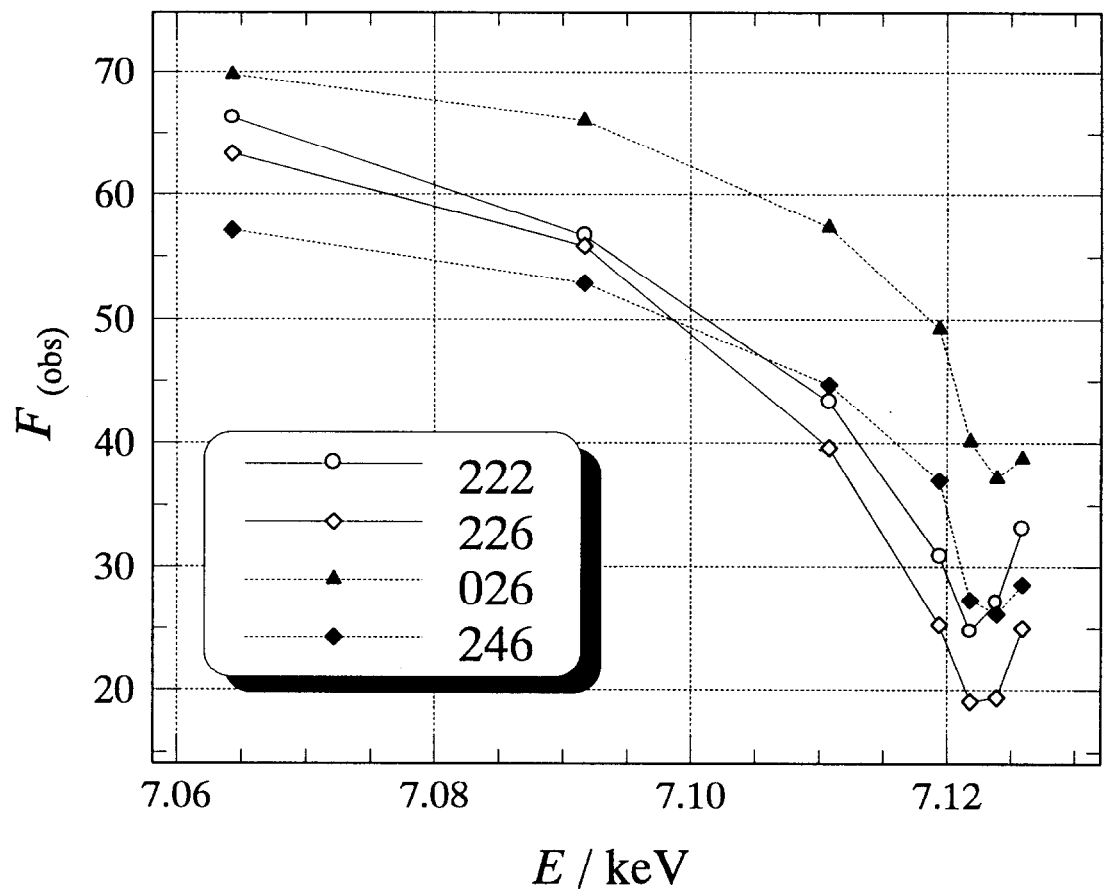


図 4-10 マグネタイトの席選択的反射のエネルギー依存性.

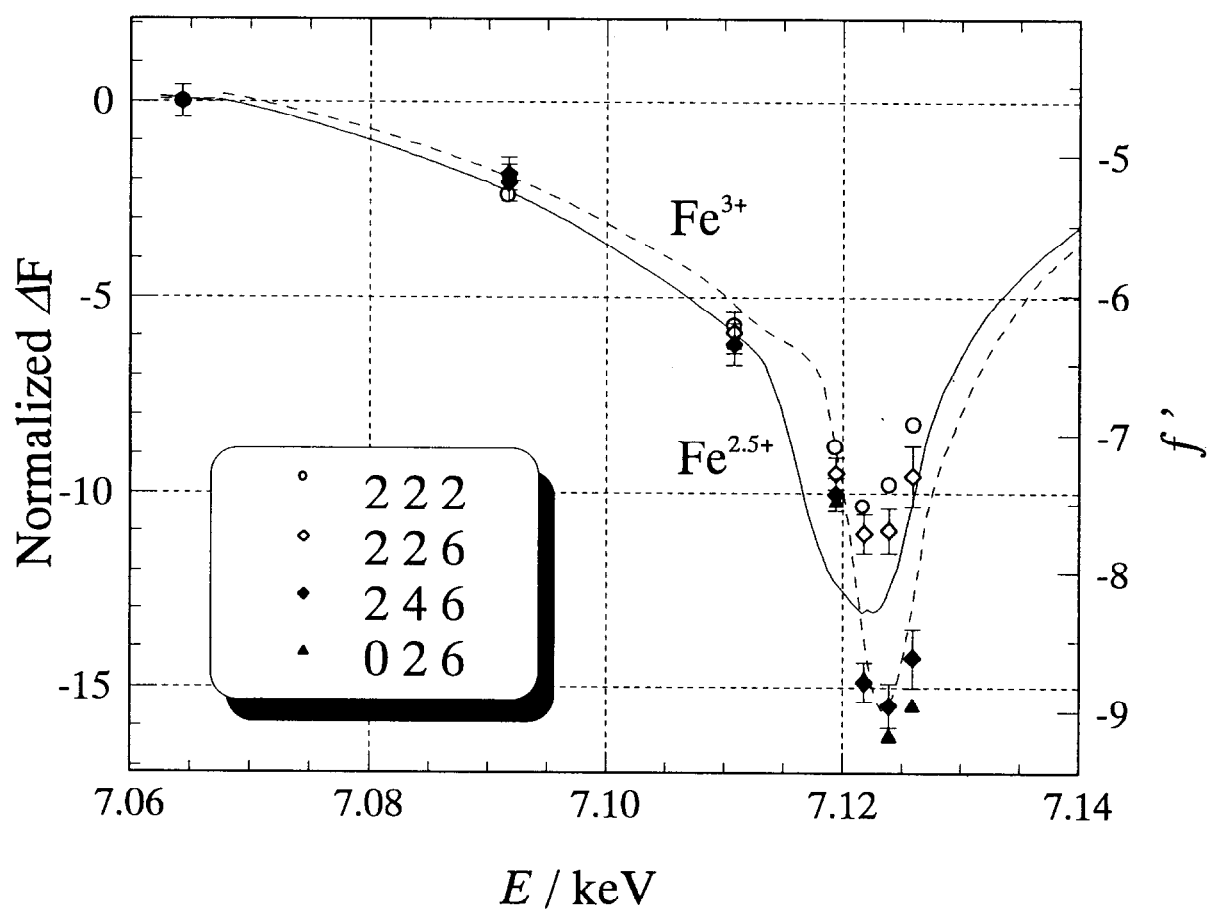


図 4-11 規格化された席選択的反射のエネルギー依存性.

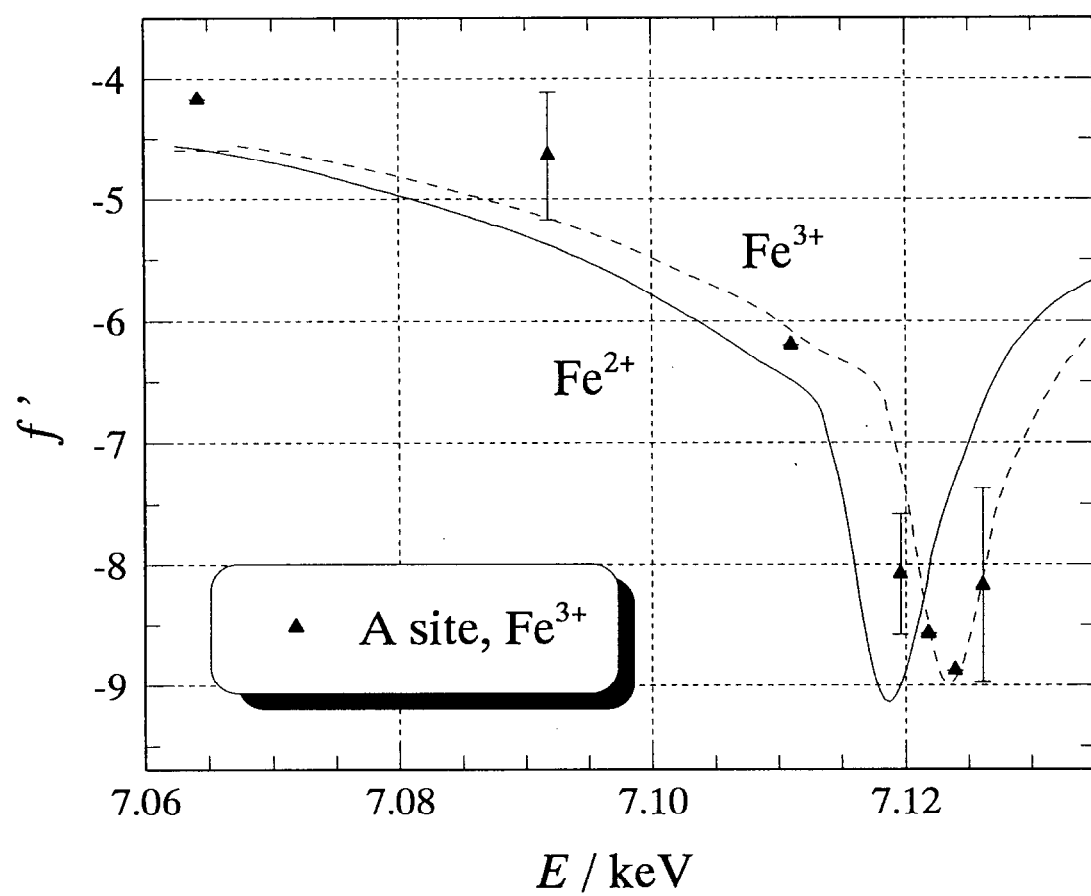


図 4-12 構造精密化から求められた A サイトの f' 値のエネルギー依存性.

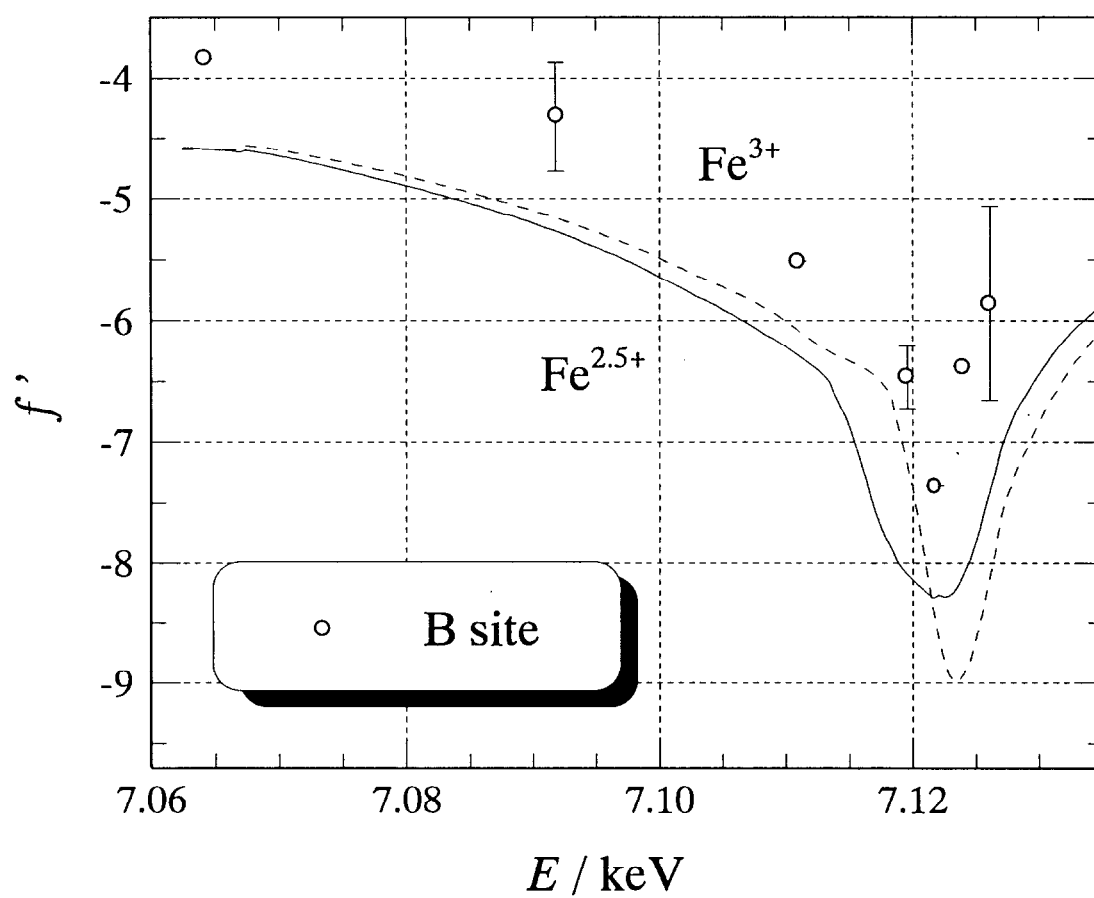


図 4-13 構造精密化から求められた B サイトの f' 値のエネルギー依存性.

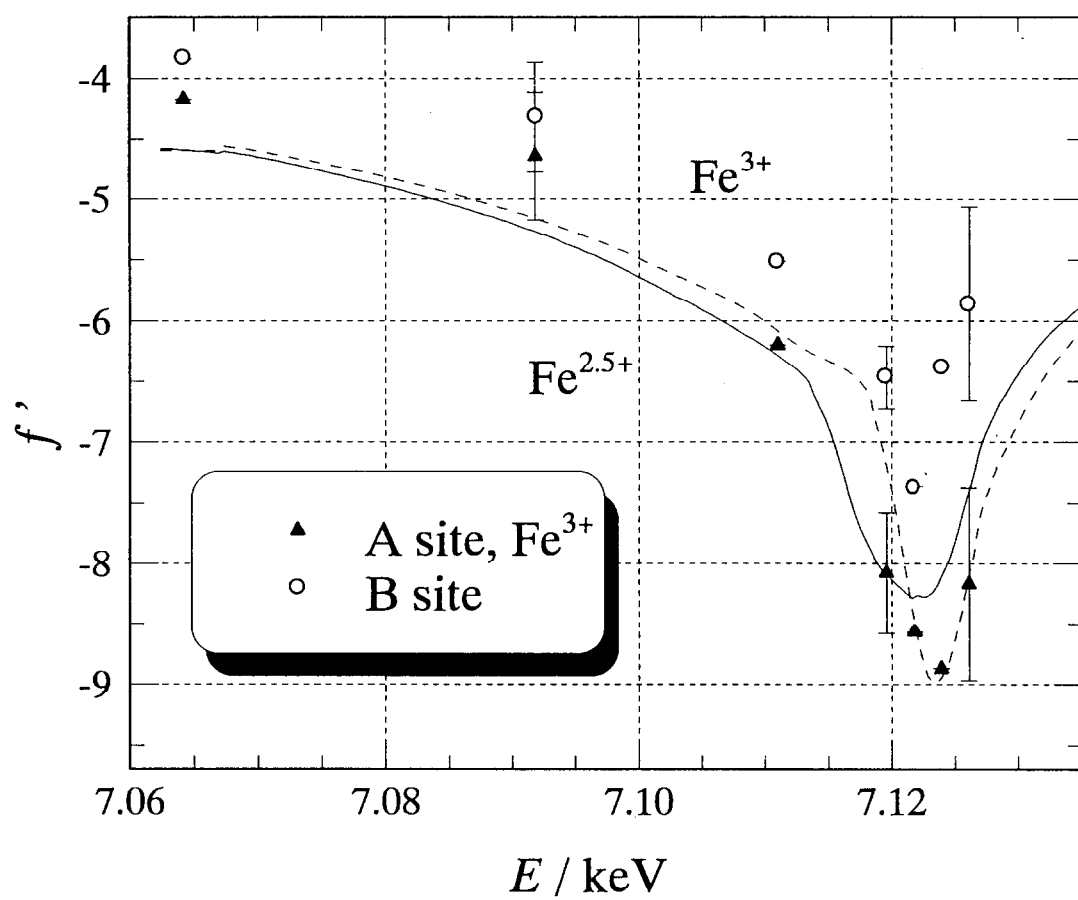


図 4-14 構造精密化から求められた A,B サイトの f' 値のエネルギー依存性.

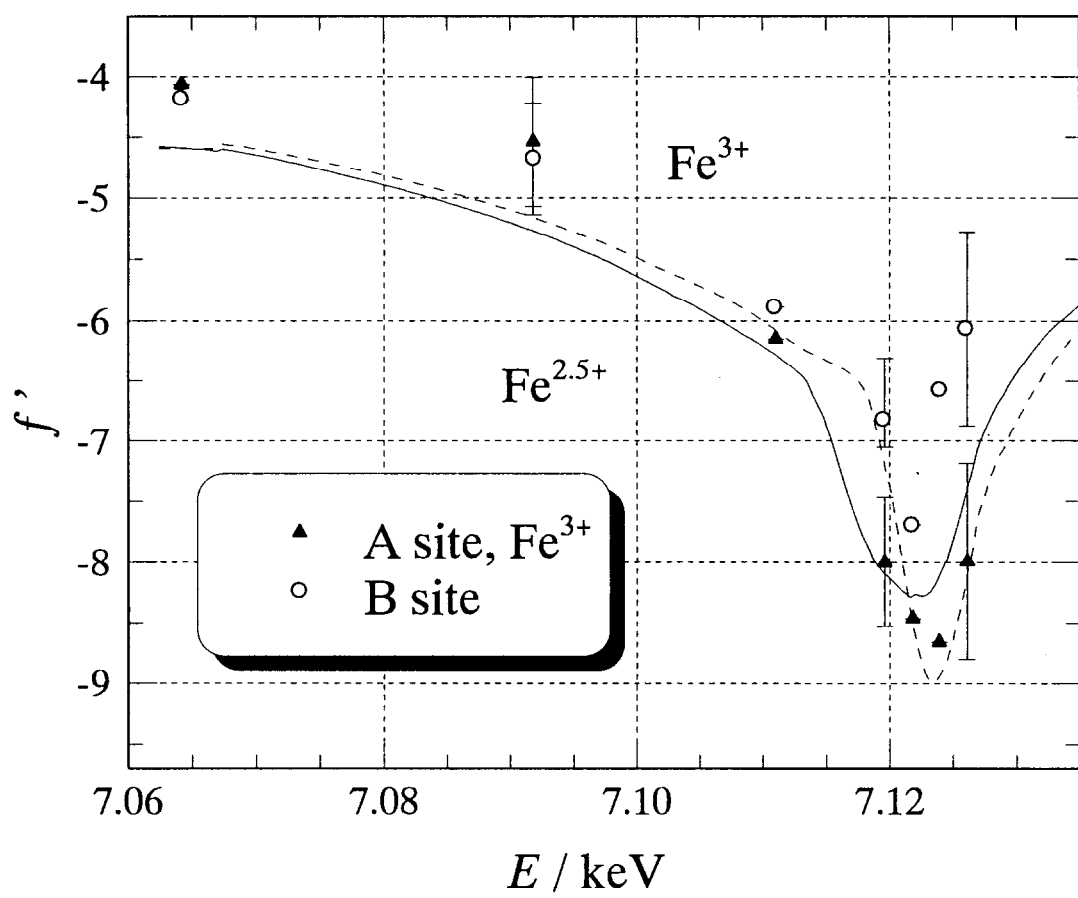


図 4-15 f_0 値を変化させて精密化した A,B サイト f' 値のエネルギー依存性.

第5章

XMCD 測定による Fe^{2+} の席占有アサインメント と磁気構造

5.1 概要

遷移金属スピネルフェライトは酸化物強磁性体として古くから研究されており、実用的にも高透磁率のソフトフェライトとして多用されている。スピネルフェライトの磁性は Néel のフェリ磁性理論の基礎ともなっており、その複雑な結晶構造によってさまざまな性質を示す。この磁性を担う最も主要な作用は A-B サイト間に働く超交換相互作用であり、これらのサイトの磁性イオンはモーメントを反平行にする磁気構造を持つ。

Ni を含むマグネタイトは逆スピネル構造タイプであり、分子式で表すと $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^{\text{B}}\text{O}_4$ となる。この時のスピン配列は

$$[\text{Fe}^{3+}(\downarrow)]^{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)]^{\text{B}}\text{O}_4 \quad (5-1)$$

と書き表される。超交換相互作用の大きさは、分子磁界理論によって、Curie 温度 Θ_{f} から推測できる^{1,2)}。表 5-1 に実験値から得られた Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} の交換積分 J の値を示す。 Fe^{3+} - Ni^{2+} の J 値を見ると BB が正の大きな値を示すのに対して AB では負の値を示す。つまり BB 間でスピンを反平行にそろえるよりも AB 間のほうがよりエネルギーを低くできることを意味している。これは Ni フェライトの固溶体が Ni イオンを B サイトに含むという放射光異常分散法の結果と矛盾しない³⁾。一方、マグネタイトは A サイトに Fe^{3+} を含んでおり分子式では

$$[\text{Fe}^{3+}(\downarrow)]^{\text{A}}[\text{Fe}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)]^{\text{B}}\text{O}_4 \quad (5-2)$$

と表される。 J 値を見る限り AB 間では Fe^{3+} - Fe^{3+} よりも Fe^{2+} - Fe^{3+} のほうが僅かではあるが低い値をとり、BB 間の Fe^{3+} - Fe^{3+} も Fe^{3+} - Ni^{2+} ほど大きな値はとらない。実験値から求めた

J 値は Fe 以外の元素を含んだ組成のフェライトから計算されており、鉄イオンのみで構成されるマグネタイトの特殊性が逆スピネル構造タイプの磁気構造を形成しているものと考えられる。よって Ni フェライトとマグネタイトの中間体組成の試料を用いて磁気構造を調べることで、 Fe^{2+} イオンの含有量に伴う磁気特性とスピネルフェライトの結晶構造との関係が比較できるものと思われる。

近年放射光 X 線の特徴の一つである偏光特性を利用した物性研究が盛んに行われるようになってきている。特に円偏光を積極的に利用した X 線磁気円二色性(XMCD)は磁性体やフェリ磁性体の局所的な電子状態や磁気状態に関する情報を得る有力な方法として注目されてきている^{4,5)}。XMCD は磁性体の左右円偏光に対する吸収係数の相違として実験的に得られる。XMCD が角運動量に敏感な微視的現象であることから、スピンや軌道磁気モーメントの直接的な測定が可能である。また放射光の波長可変性を利用して磁性体を構成する特定の磁性原子の XMCD を測定することで目的の原子種の情報を取り出すことが可能である。遷移金属の 3d 軌道は空間的に広がっているため結晶中では電子軌道間で混成状態をつくることが知られており、 $1s \rightarrow 3d$ (4p) の遷移に相当する Fe K 吸収端での XMCD 実験は最近精力的に行われている⁵⁻¹⁷⁾。

図 5-1 にマグネタイトとイットリウム鉄ガーネット(YIG)の XANES および XMCD スペクトルを示す⁶⁾。遷移金属フェライトの Fe K 吸収端近傍の XANES 領域では前吸収端領域に特徴的な吸収の立ち上がりが観察される。この領域では XMCD においても分散型のスペクトルが観察される。一方、四配位の A サイトと六配位の B サイトがともに Fe^{3+} のみで構成される YIG では、Fe K 吸収端の XMCD スペクトルにおいて前吸収端での分散型スペクトルのみ観察される。これらのスペクトルに対して、Harada 等は Fe^{3+} の原子モデルに基づくクラスター計算をおこなっている^{7,8)}。図 5-2 に得られた XMCD シグナルとアサインされた計算結果とを示す。これらの計算には $1s$ -状態から $3d$ -状態と混成した $4p$ -状態への双極子遷移及び、鉄の $3d$ 軌道と配位子 O^{2-} イオンの $2p$ -軌道との混成が考慮されており、四面体配位での Fe^{3+} の結果 YIG の前吸収端のシグナルを再現した。マグネタイトでは八面体 Oh 場での計算が前吸収端シグナルと合うが、既報の実験結果とは明らかに異なっている。この理論と実験での違いを解明するために本研究を実行した。

計算結果によると XMCD シグナルは $3d$ -軌道のスピン・軌道相互作用とスピン分極が結合した効果である。結晶構造の違いによる XMCD シグナルの相異には、配位子による局所的な対称性や Fe イオンの価数による磁氣的な異方性に関係しているものと思われる。

よって XMCD のシグナルの席・価数選択的な同定を行うことはスピネルフェライトの磁気、電子構造を議論する上で大変重要である。

これらの背景より、スピネル構造の各サイトにおける Fe^{2+} と Fe^{3+} の磁気構造と席選択性の関係を明らかにすることを目的に、Fe K 吸収端における XMCD シグナルの同定を以下の 2 点に関して行った。

- (1) 正および逆スピネル構造タイプの各種フェライトを用いて XMCD シグナルの席選択的な同定を行う。
- (2) Ni 含有量の異なるマグネタイト系 Ni フェライトを用いて Fe^{2+} と Fe^{3+} の価数選択的なシグナルの同定を行う。

5.2 理論

5.2.1 光の偏光

真空中を伝わる電磁波は光速 c で伝搬し、電界と磁界の振動方向は互いに垂直でかつ進行方向に垂直な平面内にある(平面波)。この電界(あるいは磁界)ベクトルの振動方向に注目した場合、時間変化に伴ってその分布が偏っているものを偏光という。電界(または磁界)ベクトルと光の進行方向を含む平面を振動面と呼び、特に磁界ベクトルの振動面を偏光面とよぶ。振動面が一平面内に限られるものを直線偏光という。

いま、光の進行方向を Z 軸にとった場合、電界ベクトル E は次式のように X 成分と Y 成分とに分けて書き表すことができる。

$$E = \begin{pmatrix} E_x \exp(i\delta_x) \\ E_y \exp(i\delta_y) \end{pmatrix} \exp\{2\pi i(\omega t - Kz)\} \quad (5-3)$$

ここで E_x と E_y は電界ベクトルの X , Y 成分の振幅であり、 δ_x と δ_y は位相項を表す。位相差を $\Delta = \delta_x - \delta_y$ とすると $\Delta = (2n+1/2)\pi$ rad ($n = 1, 2, 3, \dots$) の場合、電界ベクトル E は紙面上を反時計回りの軌跡を取る左円偏光となる。その反対は $\Delta = (2n-1/2)\pi$ rad の場合で、電界ベクトル E は紙面上を時計回りに回転する右円偏光となる。ここで左右円偏光の定義について触れる。本研究では Benett と Stern の記述法にしたがって定義している³⁰⁾。すなわち「光源を背にして波の法線方向を向いている静止した観測者にとって時間とともに時計方向に振動面が回転する円偏光」を右円偏光と定義する。図 5-3 に座

標固定時および時間固定時における右円偏光の電場ベクトルの軌跡について示した²¹⁾。放射光は軌道面内で直線偏光となっていることから、この定義に従うと $E_x = E_y$ で $\Delta = \pi$ rad の光である。

5.2.2 磁気円二色性の現象論

直線偏光の電界ベクトルは振幅と回転速度が等しい右偏光と左偏光との光の合成であらわせる。図 5-4 に紙面奥方向に進む直線偏光の光の模式図を示す²¹⁾。物質に直線偏光を入射したとき、透過光の偏光面が回転する効果を旋光性と呼び、入射振動面からの傾き ϕ は旋光角と呼ばれる(図 5-4(b))。また、左右円偏光に対する透過光のベクトル振幅が異なる場合、その合成ベクトルは楕円偏光(図 5-4(c))となる。この効果を円二色性 (Circular Dichroism) と呼ぶ。よって円二色性は、左右円偏光に対する吸光度の違いを見ることによって検証できる。これらの両方を合わせて光学活性と呼び、磁界または磁化の存在によって生じる光学活性を磁気光学効果という。磁気光学効果には、透過光に対する磁気ファラデー効果と反射光に対する磁気カー効果があり、入射ベクトル方向に磁場をかけた物質の円二色性を磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism: MCD) といい、X 線領域における MCD を X 線磁気円二色性 (XMCD) と定義している。

現象論的に取り扱うと、磁気光学効果は誘電率 ϵ と透磁率 μ により表される磁性体中で光が伝播するときに反射または屈折する現象である。XMCD は Maxwell 方程式により導かれる誘電率テンソルの非対角成分により、左右円偏光に対する吸収係数の違いによって定義される。今、振動数 λ 、波数ベクトル $\mathbf{k}$ の単色化された放射光の場合について考える。光の進行方向を $\mathbf{z}$ 軸の負から正の方向にとると、電場ベクトル $\mathbf{E}$ および磁界ベクトル $\mathbf{H}$ は以下のように書き表せる²⁾。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{\tilde{N}}{c} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right) \right\} \quad (5-4)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{H}_0 \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{\tilde{N}}{c} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right) \right\} \quad (5-5)$$

ここで $\mathbf{s}$ は $\mathbf{z}$ 方向の単位ベクトルである。光に対する複素屈折率は

$$\tilde{N} \equiv \tilde{N}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad (5-6)$$

と書き表せる. Maxwell 方程式

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5-7)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (5-8)$$

に対して磁化 $\mathbf{M}$ の時間変化 $\partial \mathbf{M} / \partial t$ を無視した場合

$$\tilde{N}(\mathbf{E} \times \mathbf{s}) = -\mu_0 c \mathbf{H} \quad (5-9)$$

$$\tilde{N}(\mathbf{H} \times \mathbf{s}) = c \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) + \frac{c}{i\omega} \mathbf{J} \quad (5-10)$$

が得られる. ここで $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ は誘電率テンソルである.

一般に磁性体は絶縁体であることから $\mathbf{J} = 0$ として伝導電流を分極電流におしこめる形で取り扱う. 式(5-7) と (5-8) から $\mathbf{H}$ を消去すると

$$-\frac{\tilde{N}^2}{\mu_0 c} (\mathbf{E} \times \mathbf{s} \times \mathbf{s}) = c \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \quad (5-11)$$

が得られ, $\mathbf{E} \times \mathbf{s} \times \mathbf{s} = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})\mathbf{s} - (\mathbf{s} \cdot \mathbf{s})\mathbf{E} = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})\mathbf{s} - \mathbf{E}$ の関係と $\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ を用いて

$$\tilde{N}(\mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})) = \tilde{\varepsilon}(\omega) \mathbf{E} \quad (5-12)$$

が導かれる. これが物質中の伝播を決める固有方程式である.

ここで磁化 $\mathbf{M}$ を z 軸方向にとると, z 軸を異方軸とする一軸異方性が生じる. これにより軸対称性が保たれ, 誘電率テンソルが以下のように書ける²⁸⁾.

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (5-13)$$

よって式(5-12) は

$$\left\{ \tilde{N}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (5-14)$$

あるいは

$$\begin{pmatrix} \tilde{N}^2 - \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \tilde{N}^2 - \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (5-15)$$

となる。これより $\tilde{N}^2$ の固有値として $\varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy}$ の 2 個を得ることになる。この固有値を上式に代入すると

$$\{(\varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy}) - \varepsilon_{xx}\} iE_x - \varepsilon_{xy} E_y = 0 \quad (5-16)$$

となり $\pm iE_x = E_y$ の関係が得られる。ここで $\tilde{\varepsilon}$ の非対角成分 ε_{xy} は、電場ベクトルの X, Y 方向成分に差を生じさせる(磁気光学効果を示す)働きをしており、光学活性において有限な値をもつ ε_{xy} が MCD スペクトルに反映される。

光の入射方向と磁場の方向が平行になるファラデー配置のとき、光の固有モードは2つの円偏光になる²⁾。

$$\frac{E_y}{E_x} = -i, E_z = 0; \quad \tilde{N}_+^2 = (n_+ - ik_+)^2 = \varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy} \quad (5-17)$$

$$\frac{E_y}{E_x} = +i, E_z = 0; \quad \tilde{N}_-^2 = (n_- - ik_-)^2 = \varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy} \quad (5-18)$$

これは屈折率 n_+ , 消衰係数 k_+ で速度 c/n_+ の右まわりの円偏光と、屈折率 n_- , 消衰係数 k_- で速度 c/n_- の左まわりの円偏光であることを示している。

また $\tilde{N}_+^2$ と $\tilde{N}_-^2$ の差は一般に小さいので、 $\Delta n = n_+ - n_-$; $\Delta k = k_+ - k_-$; $n = (n_+ + n_-)/2$; $k = (k_+ + k_-)/2$ とおくと、

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{xx} &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon''_{xx} &= 2nk \end{aligned} \quad (5-19)$$

$$\varepsilon'_{xy} = n\Delta k + k\Delta n \quad (5-20)$$

$$\varepsilon''_{xy} = k\Delta k - n\Delta n$$

が導かれる。ただし ε'_{ij} と ε''_{ij} は ε_{ij} の実数部と虚数部を表す。これを逆に Δn と Δk の式に直すと以下のように表せる。

$$\Delta n = \frac{k\varepsilon'_{xy} - n\varepsilon''_{xy}}{n^2 + k^2} \quad (5-21)$$

$$\Delta k = \frac{n\varepsilon'_{xy} + k\varepsilon''_{xy}}{n^2 + k^2} \quad (5-22)$$

2つの円偏光に対する吸収を考えると, Lambert-Beer's の式により入射光強度 I_0 と透過光強度 I は線吸収係数 μ を用いて以下のように表せる。

$$I_{\pm} = I_{0\pm} \exp(-\mu_{\pm}t) \quad (5-23)$$

ここで μ_+ は右円偏光, μ_- は左円偏光の線吸収係数で t は試料の厚さである。ここで線吸収係数 $\mu_{\pm}$ はスピンの依存する項 μ_C とスピンに依存しない項 μ_0 を用いて以下のように表される⁹⁾。

$$\mu_{\pm} = \mu_0 \pm \mu_C \quad (5-24)$$

式(5-23) と (5-24) から, スピンに依存しない光吸収($\mu_0 t$: XAFS スペクトル)およびスピンに依存する光吸収 ($\mu_C t$: XMCD スペクトル)が以下の様に導き出せる。

$$\mu_0 t = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{I_{0+}}{I_+} + \ln \frac{I_{0-}}{I_-} \right) \quad (5-25)$$

$$\mu_C t = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{I_{0+}}{I_+} - \ln \frac{I_{0-}}{I_-} \right) \quad (5-26)$$

ここで $\ln I_0/I$ および $\ln I_{0\pm}/I_{\pm}$ はそれぞれ左, 右円偏光での吸収スペクトルである。また $\mu_{\pm}$ は $\mu_{\pm} = 2\omega k/c$ で与えられる²¹⁾ ことから, 磁気円二色性 $\Delta\mu t = 2\mu_C t$ は μ_+ と μ_- との差で表されることから, 式(5-22)の Δk を用いて

$$\Delta\mu t = (\mu_+ - \mu_-)t = \frac{2\omega}{c} \Delta k t \quad (5-27)$$

と書き表すことができる。以上のことから磁気円二色性スペクトルが ε_{xy} により記述されることが分かる。誘電率テンソルは物質固有の量であり電子構造や光学遷移のマトリックスと直接結び付けられるため, 角運動量に敏感な微視的現象を抽出可能であり, スピンおよび軌道磁気モーメントに関する知見が得られる。

5.2.3 磁気円二色性における電子論

磁気円二色性が現象論的には誘電率テンソルの非対角成分から生じることを述べた。次に、量子論的な立場から見ると誘電率テンソルはスピンに依存した振動数 (ω) の関数であり、電子状態間の光学遷移の知見が得られる。

$$\varepsilon_{xy}(\omega) = \frac{-iN_0e^2}{2m\varepsilon_0} \sum_{n < m} (\rho_n - \rho_m) \frac{\omega_{mn} \{ (f_+)_{mn} - (f_-)_{mn} \}}{\omega \{ \omega_{mn}^2 - (\omega + i\gamma)^2 \}} \quad (5-28)$$

上式は、各イオンに対する m, n の電子状態の固有状態 φ_m, φ_n と固有値 ω_{mn} における誘電率テンソルの非対角成分の分散式である。ここで $(f_-)_{mn}, (f_+)_{mn}$ は左右の円偏光に対する振動子強度、つまり遷移確率である。 N_0 は単位体積あたりのイオン数、 e, m は電子の電荷と質量、 ε_0 は真空での誘電率、 ρ は分布関数、 γ は結晶内の種々の相互作用によるエネルギーの広がりである。光学活性が生じるためには上式の ε_{xy} が有限な値をもつことであり、そのための条件は以下の3つのうちいずれかの機構が寄与すればよい。

- (1) $\varphi_n \rightarrow \varphi_m$ 遷移 (振動数 ω_{mn}) において、左右円偏光に対する振動子強度 $(f_-)_{mn}, (f_+)_{mn}$ が異なる場合
- (2) 右円偏光による遷移の分散中心の振動数 ω_+ と左円偏光による遷移の分散中心の振動数 ω_- が異なる場合。
- (3) 分布関数 ρ_m が φ_n と φ_m 状態によって異なる場合。

強磁性体やフェライトなどのフェリ磁性体において Curie 温度に比べて十分低い温度では、スピンは整列している。この場合は high スピン状態であり、配位子場によって分裂したそれぞれの準位のほぼ最低のものがスピンによって占められていると考えられる。このときの振動子強度や分布関数には基底状態と励起状態で差がほとんど観測されない。よって磁気円二色性による光学活性には機構 (2) が主に寄与しているといえる。

左右円偏光に対する分散の中心がずれをもつためには基底状態と励起状態における軌道角運動量 L の z 成分の量子 L_z が 1 違う必要がある。遷移金属の d 電子状態の基底状態では、軌道の角運動量が消滅していることにより $L_z = 0$ とみなせる。これは d 電子を球対称にみなせることを意味する。一方、励起状態はさまざまな値をとりうる。円偏光で遷移が許容されるためには $L_z = \pm 1$ である必要がある。これは電子状態が p 電子のような角度分布を持つ状態と考えることで理解される。

常磁性体の場合、磁界が存在しないときには $L_z = +1$ と $L_z = -1$ は同じエネルギーをもっている。励起状態には軌道縮退があるため磁界が存在するとゼーマン分裂により up スピンの状態エネルギーと down スピンの状態のエネルギーとの間に分裂が生じる。電気双極子遷移ではスピンの z 成分 S_z は値を変化させないため右円偏光と左円偏光に対しては励起の終状態が異なって磁気回転が生じる。

一方、フェライトなどの強磁性体では、結晶中で遷移金属イオンはまわりの酸素イオンの作る結晶場の影響を受け、そのエネルギー準位は自由イオンの場合と異なる。この状態では八面体六配位と四面体四配位対称の結晶場では共に d 軌道が分裂する。図 5-5 に正八面体的に囲まれた Fe^{3+} イオンの $3d$ -軌道の波動関数 $d_y(e_g^*)$ と $d_{\varepsilon}(t_{2g}^*)$ 軌道の様子を示す²²⁾。 d_y 軌道 (2 重縮退) は配位した O^{2-} イオンの中心方向に伸びているのに対して、 d_{ε} 軌道 (3 重縮退) は O^{2-} イオンにおける $2p$ -軌道の負の電荷を避ける方向に伸びている。このため、これらの軌道間にはエネルギー準位の差が生まれる。普通 $10Dq$ と表記されるこの分裂幅は大体 1 eV 程度である^{23,24)}。 Fe^{3+} は $3d^5$ の電子配置をとり、Hund 則に従い t_{2g} 軌道に同じスピンをもつ電子が 3 つ収容され、残りの 2 つは e_g 軌道に入る。四面体も立方対称の 1 つであるが、酸素の頂点が八面体と異なるために $3d$ 電子の状態関数の広がりや O^{2-} イオンの関係が八面体の場合と正反対になる。このため d_y と d_{ε} 軌道準位は八面体と逆のエネルギー準位差を持つ。クラスター計算から求めた八面体と四面体配位の鉄と酸素の分子軌道を図 5-6 に示す。ここで π, σ は波動関数が鉄と酸素を結ぶ直線に垂直、平行な軌道を示す。右肩の n は結合に寄与していない軌道、* は結合軌道に直交した反結合軌道を意味する。このようにスピネル型フェライトは結晶内で正反対の $3d$ 軌道準位を同時に持つことの許される結晶構造であり、大変興味深い。このような配位子場環境の場合、外部磁場による影響は単一磁区にするための作用のみで結晶中の分子磁場に比べるとはるかに小さい。左右円偏光の電気双極子遷移を P, P_+ とすると、スピナー軌道相互作用のない強磁性体の状態は $P_{\pm}\text{up}$ と $P_{\pm}\text{down}$ に分裂するが P と P_+ の分裂は起きない。この場合磁気光学効果は生じない。一方、スピナー軌道相互作用が存在するとスピンの向きと軌道角運動量とが結びつき、 $P_{\pm}\text{up}$ と $P_{\pm}\text{down}$ で P と P_+ が分裂を起こす。この場合磁気円二色性による光学活性が生じる。前吸収端領域での $3d$ 遷移金属の XMCD スペクトルでは、双極子遷移は $1s \rightarrow 4p$ 、四重極遷移は $1s \rightarrow 3d$ であるが、後者の遷移確率は前者に比べて 2 桁ほど小さいためによく局在化した $3d$ への励起よりも非局在化した分極の小さい $4p$ への励起が支配的であると考えられている。従

って得られたスペクトルの説明には配位子場効果, 電子軌道の混成, 四重極遷移の寄与を考慮する必要がある, しかしながら明確な解釈はまだ得られていないのが現状である.

5.3 実験

5.3.1 XAFS 測定

XANES 吸収スペクトル領域を含む XAFS 測定は BL-3A にて行った. 金属箔 Fe ($5\mu\text{m}^{\text{t}}$), Co ($10\mu\text{m}^{\text{t}}$), Ni ($10\mu\text{m}^{\text{t}}$) および Zn ($25\mu\text{m}^{\text{t}}$)を用いてそれぞれの *K*吸収端近傍の吸収を測定した. これらの金属箔の吸収端を用いてエネルギーの補正を行った. また各種フェライト (マグネタイト, Co フェライト, Ni フェライト Zn フェライト, Mn-Zn フェライト)を用いて Fe の *K*吸収端で X 線吸収測定を行った. またフェライト中の鉄イオンの価数を比較するために FeO (Fe^{2+}) および Fe_2O_3 (Fe^{3+}) の吸収測定も行った.

放射光はミラーによる縦方向の集光のみを行ってサンプル位置へと入射された. スリットにより整形された X 線ビームの断面形状は試料位置で 0.2mm (縦) $\times$ 3.5mm (横)であった. 各エネルギーステップにおける測定時間は 4 秒とした.

5.3.2 XMCD 測定

XMCD 測定は, 7種類の遷移金属フェライトおよび Ni 含有量の異なるマグネタイト固溶体 ($\text{Ni}_{0.93}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.71}\text{Fe}_{2.29}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.52}\text{Fe}_{2.48}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$) に対し, Fe *K* 吸収端付近の XANES 領域でおこなった. 円偏光を得るために透過型移相子を設置した. 移相子の挿入により入射強度が約 40 % 低下した. 移相子の前後の光路での空気散乱による強度の減衰とバックグラウンドの増加を防ぐため He パスを光路上に設置した. 試料への磁場の印加は希土類磁石を用いて行い, 磁石の配置としてファラデー配置を採用している. 磁石中心にビームを通すための直径 $2\text{ mm } \phi$ のピンホールがある. 移相子直前のスリットにより $1 \times 1\text{ mm}^2$ に入射ビームを整形した. 試料位置における磁場の方位を固定し, 左右円偏光を変えることで XMCD 測定を行った. 各種遷移金属フェライトでの XMCD 測定では右円偏光で測定を行い, 一連のエネルギー軸での測定が終了した後に, 左円偏光測定を行った. 一方, Ni 固溶体を含むマグネタイトの XMCD 測定では, 各測定点で左右の円偏光をスイッチングさせて強度測定した. スwitchingは蓄積電流低下等

による経時変化の寄与を最小限にするための措置である。上記の測定法の違いは計測システムの完成度の差によるものである。各ステップにおける測定時間は 40 秒とした。

5.4 結果と考察

5.4.1 XANES スペクトル

(1) 正, 逆スピネル構造タイプとフェライト

スピネルフェライトにおける鉄イオン以外の遷移金属は、結晶中において Fe^{2+} イオンと置き換わって M^{2+} の状態で存在することが知られている。図 5-7~5-10 に Ni フェライト, Co フェライト, Mn-Zn フェライトおよび Zn フェライトの Fe *K* 吸収端における XANES 吸収測定の結果を示す。それぞれの図には比較のために FeO と Fe_2O_3 の XANES 吸収スペクトルを重ねてプロットしてある。FeO と Fe_2O_3 の Fe イオンはそれぞれ六配位の Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの電子状態に対応し、それらの間には約 5 eV のケミカルシフトが観察された。鉄イオンとの比較の結果、逆スピネル構造タイプの Ni, Co フェライトと正スピネル構造タイプの Zn, Mn-Zn フェライトすべてにおいて吸収の立ち上がりが Fe^{3+} 曲線とよい一致を示すことが分かった。よって各種スピネルフェライトにおける鉄イオンはほぼ 3 価の状態にあると考えられる。スピネルフェライトにおける陽イオン分布の結果^{13,30-32)}をふまえ、XANES の結果を当てはめて考えると、逆スピネル構造タイプの場合、A サイトは Fe^{3+} によって占められ、B サイトは 1 : 1 の割合で M^{2+} (Ni^{2+} または Co^{2+}) と Fe^{3+} で占られている。一方、正スピネル構造タイプでは、B サイトにはすべての Fe^{3+} イオンが入り、その他の遷移金属 (Zn, Mn) イオンが A サイトを占めることになる。

次に主吸収端より低エネルギー側に注目すると、遷移金属フェライトにおいては特徴的な前吸収端ピークが観察されることがわかっている。本実験における XANES 測定においても、マグネタイトを含む逆スピネル構造タイプでこのスペクトルが顕著に現れた。一方、正スピネル構造タイプには観測されなかった。これらの結果から Fe^{3+} イオンの占有サイトと前吸収端の XANES スペクトルとの関係が比較でき、前吸収端ピークが A サイト中の Fe^{3+} の寄与によると結論された。

(2) マグネタイト系 Ni フェライト

図5-11にNiの含有量の異なるマグネタイト系Niフェライト $[\text{Fe}]^{\text{A}}[\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}]^{\text{B}}\text{O}_4$ ($x = 0.16, 0.33, 0.52, 0.71$ および 0.93) の吸収スペクトルを示す。これらの結果は式(5-25)に従い、左右円偏光の吸収スペクトルの平均から求めている。すなわち5.2.2で述べたように左右円偏光のスペクトルの平均をとることでスピンの関与する効果は消失し、結果としてXANESと同等のスペクトルが得られる。主吸収端領域に注目すると、吸収の立ち上がりのエネルギー (threshold energy) が組成によって変化している。Niの含有量の増加とともに主吸収端のエネルギー値が高エネルギー側にシフトすることが分かる。Ni含有量によるエネルギーシフト量を図5-12に示す。Niの含有量の増加に伴って線形的にエネルギーシフトが大きくなる。Ni原子は結晶中でBサイトを占めており化学量論組成のNiフェライトが主に Fe^{3+} を含んでいることから、Niイオンは結晶中で Fe^{2+} と置換されることが分かる。Ni含有量 x を用いると化学式は $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]^{\text{B}}\text{O}_4$ と表され、Ni含有量によらずAサイトとBサイトの Fe^{3+} の含有量は一定である。よってXANESスペクトルにおける化学シフトはBサイトにおける Fe^{2+} によって生じると結論される。一方、すべての組成において前吸収端にピークが観察されており、そのエネルギーは組成によらず一定値 ($E = 7.109 \text{ keV}$) をとる。これらの結果から前吸収端ピークが三価の鉄イオンによるものであると示唆されるが、その選択性に関してはXMCDスペクトルの項で議論する。

5.4.2 XMCD スペクトル

(1) 正、逆スピネル構造タイプとフェライト

図5-13に逆スピネル構造タイプのNiとCoフェライトのFe K 吸収端付近でのXMCDスペクトルを示す。逆スピネル構造タイプでは前吸収端領域に大きな分散型のXMCDスペクトルが観察されている。図5-14には正スピネル構造タイプのMn-ZnとZnフェライトのFe K 吸収端付近でのXMCDスペクトルを示す。正スピネル構造タイプでは前吸収端領域にXMCDシグナルは観察されなかった。強磁性体におけるXMCDスペクトルは、左右円偏光における遷移の分散中心の振動数が異なることで得られる。このことより前吸収端付近にXANESピークをもつ逆スピネル構造タイプの場合、XMCDシグナルは、前吸収端ピーク位置の左右円偏光によるシフトという現象論によって説明される。以下にこの現象論を当てはめて考察を行う。前吸収端付近にピークを持たない正スピネル構造タイプの場合、エネルギーがシフトしてもXMCDシグナルは生じない。これは観測結果とも矛盾し

ない。この結果と、正スピネルと逆スピネル構造の相異は A サイトに占める Fe^{3+} イオンの有無によって表されることを考慮すると、Fe K 吸収端における前吸収端の XMCD シグナルは A サイトの Fe^{3+} イオンの有無によって生じていると結びつけられる。よって前吸収端における XANES ピークと分散型の XMCD スペクトルは A サイト中の Fe^{3+} イオンによって生じていると結論づけた。

(2) マグネタイト系 Ni フェライト

図 5-15 に $\text{Ni}_{0.93}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ の XMCD スペクトルを示す。同図には同じエネルギー軸で XANES 吸収スペクトルを示す。実線は Gaussian フィルタリングを行った後のスペクトルであり、前吸収端と主吸収端付近で顕著な分散型のスペクトルが得られている。前吸収端においては XANES の pre-edge ピークを中心とした分散型のシグナルであり(ピーク a-b)、主吸収端では立ち上がりの変極点を中心とした分散型のシグナルである(ピーク d-d')。Ni フェライト中の Fe イオンは 3 価のみで構成されていることから、シグナル d-d' は B サイト中の Fe^{3+} イオンによるものと考えられる。

Ni 含有量の異なるマグネタイト系 Ni フェライトの XMCD スペクトルを図 5-16 に示す。前吸収端において Ni 含有量によらず分散型の XMCD スペクトルが観察され、その大きさは組成に依存しない。Ni 固溶体の A サイト中の Fe イオン含有量は常に一定であることは異常分散の席占有率決定からすでに求められており³⁾、前述で議論したように前吸収端の XMCD が A サイトの Fe^{3+} イオンに帰属された測定結果と矛盾しない。つぎに主吸収端付近の XMCD スペクトルについて注目する。この領域ではピーク c-c' および d-d' で表される 2 つの分散型ピークが観察された。このエネルギー値は、ピーク c が $E = 7.125$ keV、ピーク d が $E = 7.128$ keV である。これら 2 つのピークの特徴を以下に挙げる。

- i. 主吸収端では Ni 含有量により化学シフトが生じる領域であるにもかかわらず、ピーク c-c', d-d' のエネルギー値は常に一定である。
- ii. ピーク d のシグナル強度は Ni 含有量によらず一定であるのに対して、ピーク c のシグナル強度は Ni 含有量の減少とともに増加する。

ピーク c と d とのエネルギーシフトは約 3 eV であり、マグネタイトと Ni フェライト、つまり Fe^{2+} と Fe^{3+} のシフト量と良い一致を示す。次に Ni 含有量によるピーク c, d での強度変化を図 5-17 に示す。Ni は B サイト中の Fe^{2+} と置換するという結果から、Ni 濃度の減少は Fe^{2+} の増加と等しくなる。一方、B サイト中の Fe^{3+} は Ni 含有量によらず一定である。

Fe^{3+} が Fe^{2+} の高エネルギー側にシフトすることを考慮すると、ピーク c と d の起源はそれぞれ B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} とアサインできる。つぎに分散中心の低エネルギー側にあるピーク c' と d' に注目する。Ni 濃度の多い $x = 0.93 \sim 0.52$ にかけてはピーク d' が明瞭に現れているが、 Fe^{2+} の濃度が増えるにつれてシグナルは低下し、ピーク c' が現れてきている。これは d' のシグナルに c-c' 間のシグナルが重なっていることで説明できる。すなわち Fe^{2+} イオンの濃度によらずピーク d' は一定の負の大きさを持つ。そこに Fe^{2+} イオンの含有量が増加した場合を考えると、正に大きくなるピーク c と打ち消し合うために見かけ上ピーク d' が減少したように見える。実際ピーク c' と c は Fe^{2+} の増加に伴って大きくなっている。以上をまとめると主吸収端の分散型のシグナル c-c' と d-d' は B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンによるものであると結論付けられる。

5.4.3 XMCD スペクトルにおける Fe^{2+} イオンの影響

XMCD スペクトルにはスピンや軌道といった磁性を担う電子が主要な役割を果たしている。遷移金属フェライトにおける磁性は 3d 電子によって特徴づけられる。この 3d 軌道は近接酸素イオンとの配位子により軌道の縮退が解けて多用なエネルギー準位を持つようになる。一方、スピネル構造中には A, B 2つの陽イオンサイトが単位胞中に存在しており、結晶場の影響により遷移金属イオンは high スピン状態をとる。このとき Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} の d-軌道の電子配置はそれぞれ $3d^8$, $3d^6$, $3d^5$ となり、磁気モーメントは $2\mu_B$, $4\mu_B$, $5\mu_B$ となる。式(5-1), (5-2) よりマグネタイトと Ni フェライトにおける自発磁化は、それぞれ $2\mu_B$, $4\mu_B$ と計算される。 Fe^{2+} イオン濃度の増加に伴って Ni フェライト固溶体の自発磁化は増加する。一方、XMCD スペクトルにはスピンに依存する項が寄与するため、 Fe^{2+} イオンの増加に伴うシグナル c の増加は B サイトにおける d-軌道が $3d^8(2\mu_B)$ から $3d^6(4\mu_B)$ を持つイオンに置き換えられることに対応する。よって B サイト中に存在する Fe^{2+} が図 5-16(a) の XMCD シグナルの変化に対して本質的に寄与している事が分かった。

5.4.4 XMCD スペクトルにおける Fe^{3+} イオンの影響

A サイトの Fe^{3+} が前吸収端構造に寄与していることが本実験結果から示されたが、Sarode 等によると前吸収端に対応する励起エネルギーは $1s \rightarrow 3d$ 遷移と考えられている¹⁸⁾。一方、選択側より双極子遷移においては $1s$ から $3d$ への遷移は禁制となる。Yamazaki

等はホルミウム鉄ガーネットにおいて 3d 電子系での四重極子の寄与を見積っている。その結果、四重極子遷移の寄与が双極子の約 0.1 % に過ぎないという結論を得ている¹⁵⁾。Harada 等によると、双極子遷移によって許容される $1s \rightarrow 3d$ への遷移は、 $1s \rightarrow 4p$ 双極子遷移状態に酸素の 2p を媒介として 4p と混成した 3d が介在することで可能である^{7,8)}。Ni フェライトの場合には、四面体位置の A サイトに対称中心が存在しないため、酸素の 2p を介して 3d と 4p との混成軌道を考えることが可能である。

主吸収端に対応する励起エネルギーは $1s \rightarrow 4p$ 遷移に対応する¹⁸⁾。この領域でも XMCD スペクトルが得られるためには磁性電子 3d との混成が必要である。しかし八面体位置の B サイトには対称中心が存在するため、B サイト中での 3d と 4p の混成考えられない。A サイト中の 3d の t_{2g} 軌道は酸素の 2p 軌道と強く混成するので、酸素の 2p を介して A サイト中の 3d と B サイト中の 4p との混成を考える必要が生じる。

5.4.5 B サイト中の配位環境と Fe イオンの遷移

強磁性体における XMCD シグナルがスピン-軌道相互作用の存在によって生じていることから、これらの影響を考慮することは重要である。酸素の 2p を介した 3d との混成をとらない場合が可能であるかどうか考察する。

- (1) スピン-軌道相互作用により異なるスピン状態の混成が許容されることがある²¹⁾。スピン-軌道相互作用の大きさを Δ_{SO} 、両状態のエネルギー間隔を W とすると、振動子強度は $(\Delta_{SO}/W)^2$ 程度の大きさであるため一般に弱い。しかしながら Shinagawa 等によるクラスター計算によれば八面体六配位では高エネルギーの反結合性 t_{2g} および e_g 軌道はそれぞれ 4s-like, 4p-like な軌道に対応しているとされている²⁶⁾。よって 4p と 3d の高エネルギー状態での間隔 W が狭まれば、振動子強度が観察される可能性は存在する。
- (2) Scott 等は可視から赤外領域における吸収スペクトルを解析し、通常禁制遷移である八面体からの弱い吸収が観察にかかったことから、これをスピン-軌道相互作用による効果であると結論付けた²⁷⁾。Kahn 等はスピン-軌道相互作用による電気双極子許容遷移に関する多電子状態を解析しており、4p への遷移においても光学活性が生じると主張している²⁸⁾。この場合、Fe イオンの 4p は実質的な全角運動量の縮退が解けて 3 つに分裂する。

Zhang 等はマグネタイトの磁気光学効果を測定し、300 K における誘電率テンソルの非対角成分と遷移のアサインメントを行っている³⁴⁾。それによると B サイト中の Fe^{2+} の $3d \rightarrow (4s+4p)$ への軌道推進型遷移が大きく寄与していることが示されている。これを本実験結果に適用すると Fe^{2+} の含有量の増加に伴ってこの $1s \rightarrow (4s+4p)$ への遷移確率は増す。このとき、隣接する 3d 状態のスピン軌道相互作用の 4p-軌道モーメントへの誘起も大きくなり、結果として XMCD シグナルが増加すると考えられる。

一方、A サイトと B サイトがともに Fe^{3+} で占められている YIG および Ni フェライトを比較すると、Ni フェライトでは Fe K の主吸収端で B サイト中の Fe^{3+} に相当する XMCD シグナルが観察されるのに対し、YIG ではシグナルが観察されない(図 5-2, 5-15)。このことは、配位子の酸素より遠方にある原子が四面体と八面体サイトの Fe^{3+} に寄与している表れと思われる。Mn-Zn フェライトでは A サイト中の Mn^{2+} ($3d^5$) と B サイト中の Fe^{3+} ($3d^5$) の超交換相互作用が生じている。そして Mn-Zn フェライトからは XMCD シグナルが観察されるが、Zn フェライトでは生じない。以上のことから、XMCD シグナルには $\text{A}-\text{O}^{2-}-\text{B}$ 間の超交換相互作用が大きく寄与していると考えられ、酸素の 2p 軌道を介した 3d との混成が重要な役割を果たしていると考えられる³⁵⁾。

八面体六配位の Fe^{2+} と Fe^{3+} に相当するエネルギーの差が主吸収で約 3 eV であり、XANES 吸収スペクトルから得られた 5 eV と近い値となっている。またマグネタイトでは、B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の間には電子 1 個のホッピングが存在し、その電子環境が刻々変化している。この点を考慮しても、主吸収端に現れるシグナルが主に $\text{A}-\text{O}^{2-}-\text{B}$ 間での混成軌道によるものと示唆される。Ni フェライト固溶体では Fe^{2+} の含有量によりスピン-軌道相互作用の効果も同時に存在し、時間的、空間的に重ねあわせたものを観察していることが予想される。

5.5 まとめ

XANES 吸収スペクトルの前吸収端領域測定から、遷移金属フェライトの Fe イオンが 3 価の状態で存在することが分かった。その前吸収端ピークは逆スピネル構造タイプにのみ系統的に現れた。Ni を含有するマグネタイト系フェライトでは Ni の濃度増加に伴い B サイト中で Fe^{2+} が Ni^{2+} と置換されることが分かった。

XMCD スペクトル測定から前吸収端領域に分散型シグナルが観察された。それは A サイト中の Fe^{3+} によるものであることが分かった。Ni を含有するマグネタイト系フェライトの XMCD から、主吸収端でのシグナルが B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} によるものであることが分かった。その 2 つの XMCD ピークのうち、 Fe^{2+} によるシグナルが $E = 7.125 \text{ keV}$, Fe^{3+} によるシグナルが $E = 7.128 \text{ keV}$ に現れることが明らかになった。この約 3 eV の化学シフトは XANES スペクトルの結果とも良く合う。

参考文献

- 1) L. Néel : Ann. de Phys. 3 (1948) 137.
- 2) 近角総信 ほか : 磁性体ハンドブック (朝倉書店)
- 3) K. Tsukimura, S. Sasaki and N. Kimizuka : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3609.
- 4) 圓山 裕 : 固体物理 28 (1993) 453.
- 5) G. Schüts, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik : Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 737.
- 6) 圓山 裕 : 放射光 6 (1993) 85.
- 7) I. Harada, T. Suzuki and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 3016.
- 8) I. Harada and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1285.
- 9) S. Stähler, G. Schutz and H. Ebert : Phys. Rev. B47 (1993) 818.
- 10) S. Pizzini, A. Fontaine, E. Dartyge, C. Giorgetti, F. Baudalet, J. P. Kappler, P. Boher and F. Giron : Phys. Rev. B50 (1994) 3779.
- 11) J. Chaboy, H. Maruyama, L. M. Garcfa, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli and L. Bozukov : Phys. Rev. B54 (1996) R15637.
- 12) N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, I. Inoue and H. Yamazaki : J. Phys. IV FRANCE 7 (1997) C1-269.
- 13) K. Matsumoto, F. Saito and S. Sasaki : (in preparation)
- 14) H. Maruyama, I. Harada, K. Kobayashi and H. Yamazaki : Physica B 208 & 209 (1995) 760.
- 15) H. Yamazaki, H. Maruyama, K. Kobayashi and K. Shimomi : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Suppl. 32-2, 317.
- 16) F. Itoh, M. Nakamura and H. Sakurai : J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 361.
- 17) F. Itoh, M. Nakamura, H. Sakurai, H. Kiriake, M. Nawate, S. Honda and H. Kawata : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Suppl. 32-2, 317.
- 18) P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan and C. N. Rao : J. Phys. C; Solid State Phys. 12 (1979) 2439.
- 19) 平野馨一 : 日本結晶学会誌 38 (1996) 221.
- 20) H. S. Benett and E. A. Stern : Phys. Rev. 137 (1964) A448.

- 21) 佐藤勝昭 : 光と磁気 (朝倉書店).
- 22) 内山晋 : アドバンス・マグネティクス (培風館).
- 23) 上村洸 : 配位子場理論とその応用 (裳華房).
- 24) 大田恵造 : 磁気光学の基礎 I, II (共立全書).
- 25) S. Wittekoek and D. E. Lacklison : Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 740.
- 26) K. Shinagawa, H. Sato, T. Saito and T. Tsushima : J. Mag. Mag. Mater. 104-107 (1992) 443.
- 27) G. B. Scott, D. E. Lacklison and J. L. Page : Phys. Rev. B 10 (1974) 971.
- 28) F. J. Kahn, P. S. Pershan and J. P. Remeika : Phys. Rev. 186 (1969) 891.
- 29) E. W. Gorter : Philips Res. Rep. 9 (1954) 403.
- 30) H. S. Benett and E. A. Stern : Phys. Rev. 137 (1964) A448.
- 31) H. L. Yakel : J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 1097.
- 32) A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda and H. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3441.
- 33) K. Shinoda, K. Sugiyama, C. Reynales, Y. Waseda and T. Jacob : Shigen-to-Sozai 111 (1998) 801.
- 34) X. Zhang, J. Schoenes and P. Wachter : 39 (1981) 189.
- 34) F. Saito, T. Toyoda, T. Mori, M. Tanaka, K. Hirano and S. Sasaki : Physica B (accepted)

表 5-1 各種フェライトの交換積分値 $J^{(2)}$.

イオン	物質 $A[B]_2O_4$	イオン対	J/k	データ
$Fe^{3+}-Fe^{3+}$	$Fe_{1-x}Mg_x[M_yFe_{2-y}]O_4$ M = Rh, Ti, Sb	AB	-20	Θ_f
	$Fe[Li_xM_yFe_{2-x-y}]O_4$	AB	-20	Θ_f
	$Zn[Fe_2]O_4$	BB	-1	Θ_a
$Mn^{2+}-Fe^{3+}$	$Mn[RhFe]O_4$	AB	-11	Θ_f
	$Mn_yZn_{1-y}[Fe_2]O_4$	AB	-11	Θ_f
$Mn^{2+}-Mn^{2+}$	$Mn^{2+}[TiMn^{2+}]O_4$	AB	-2.2	Θ_f
$Fe^{2+}-Fe^{3+}$	$Fe^{2+}[Al^{3+}Fe^{3+}]O_4$	AB	-21	Θ_f
$Co^{2+}-Fe^{3+}$	$Co[MFe]O_4$	AB	-18	Θ_f
	M = Rh, Al, Co^{3+}			
$Fe^{3+}-Ni^{2+}$	$Fe[NiFe]O_4$	AB	-23	m_i
		BB	+20	m_i
	$Ge[Li_yFe_yNi_{1-2y}]O_4$	BB	+12	Θ_a
$V^{3+}-V^{3+}$	$M[V_2]O_4$	BB	(-75)	Θ_a
	M = Zn, Mg			
$Cr^{3+}-Cr^{3+}$	$M[Cr_2]O_4$	BB	-29	Θ_a
$Mn^{3+}-Mn^{3+}$	$M[Mn_2]O_4$	BB	-19	Θ_a
	M = Zn, Mg	BB		

Θ_f , Θ_a : キュリー温度

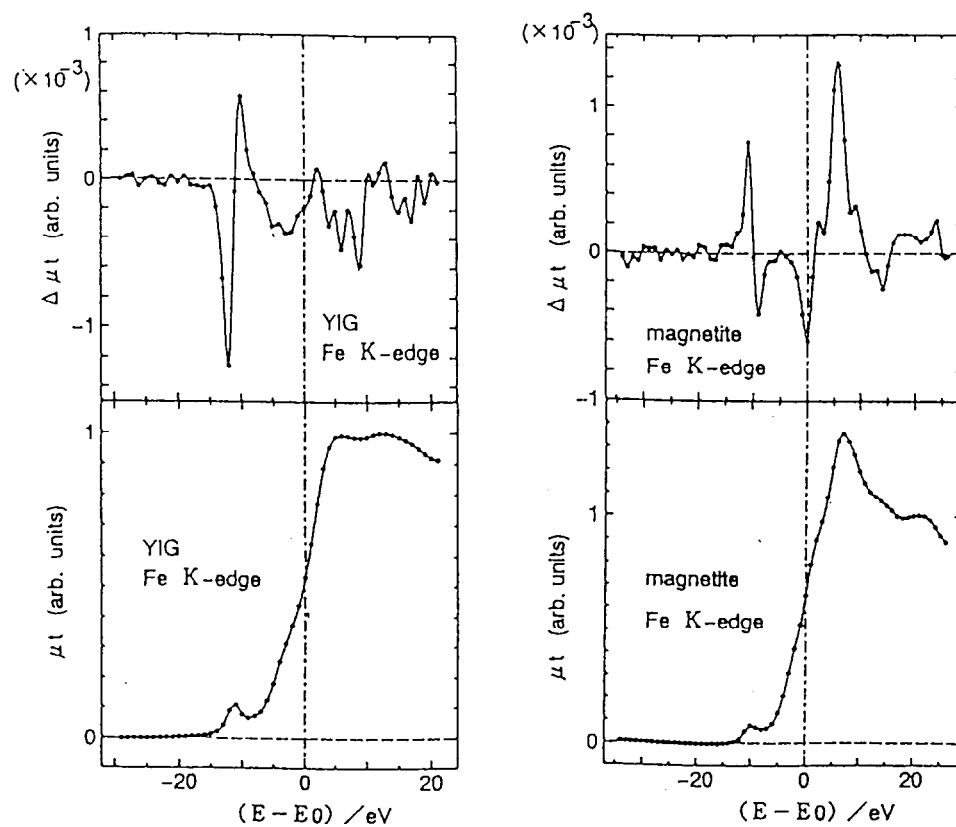


図 5-1 Fe K 吸収端における XMCD と XANES 吸収スペクトル⁶⁾.

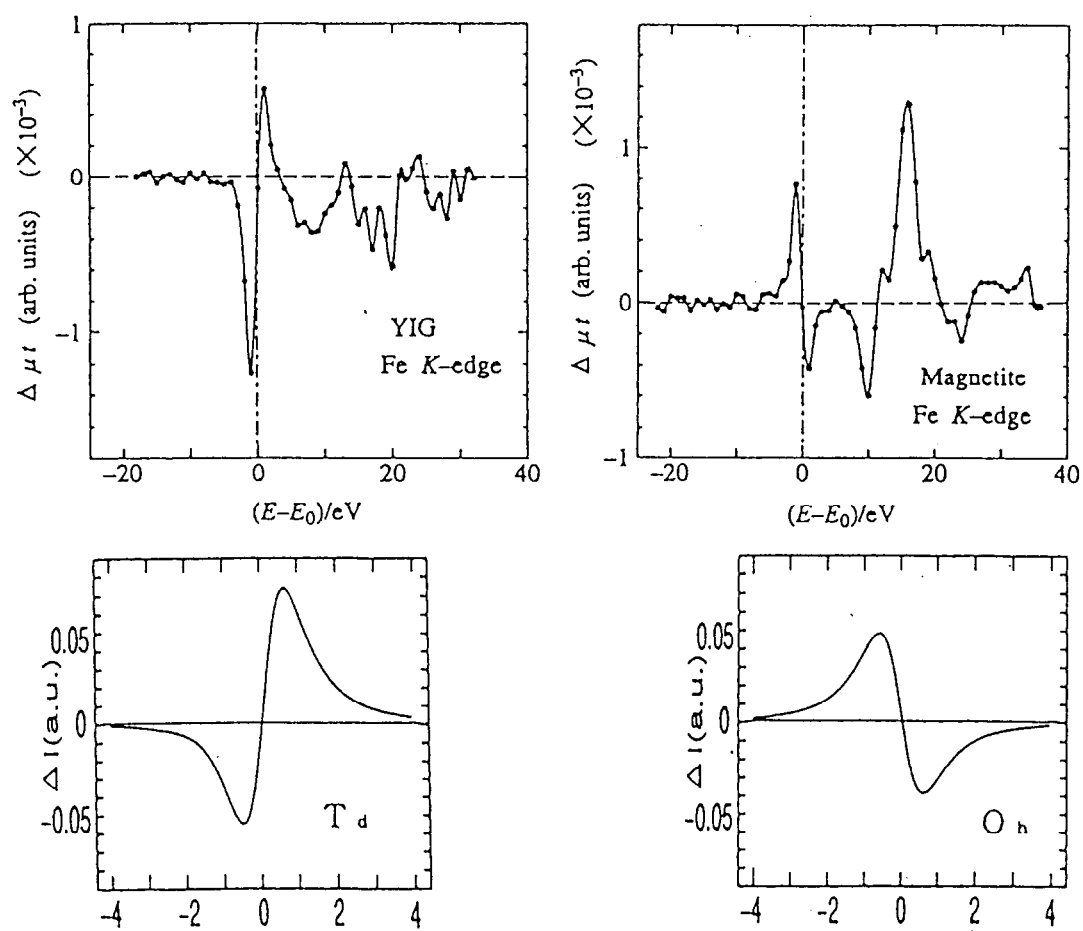
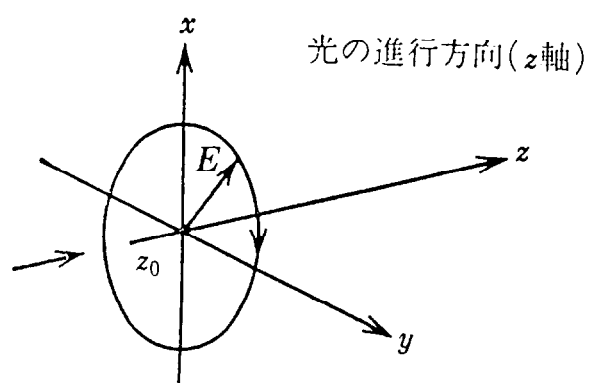
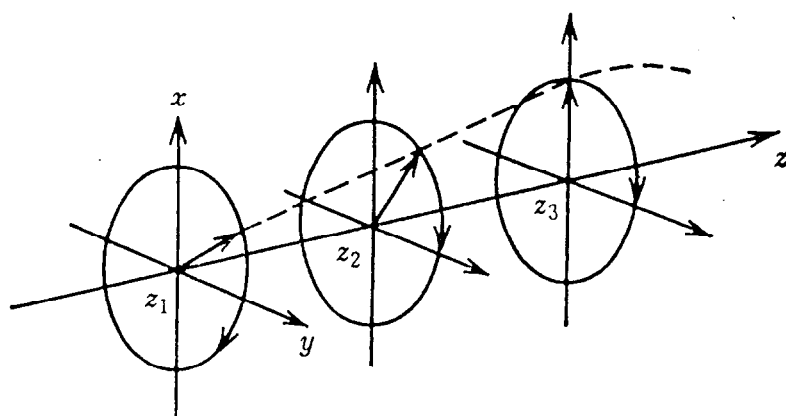


図 5-2 Td サイトと Oh サイトの Fe^{3+} のクラスターの XMCD 計算結果¹⁸⁾.



(a)



(b)

図 5-3 右円偏光の概念図²¹⁾.

(a) 位置を止めてみたときの E ベクトルの軌跡

(b) 時間を止めてみたときの E ベクトルの軌跡

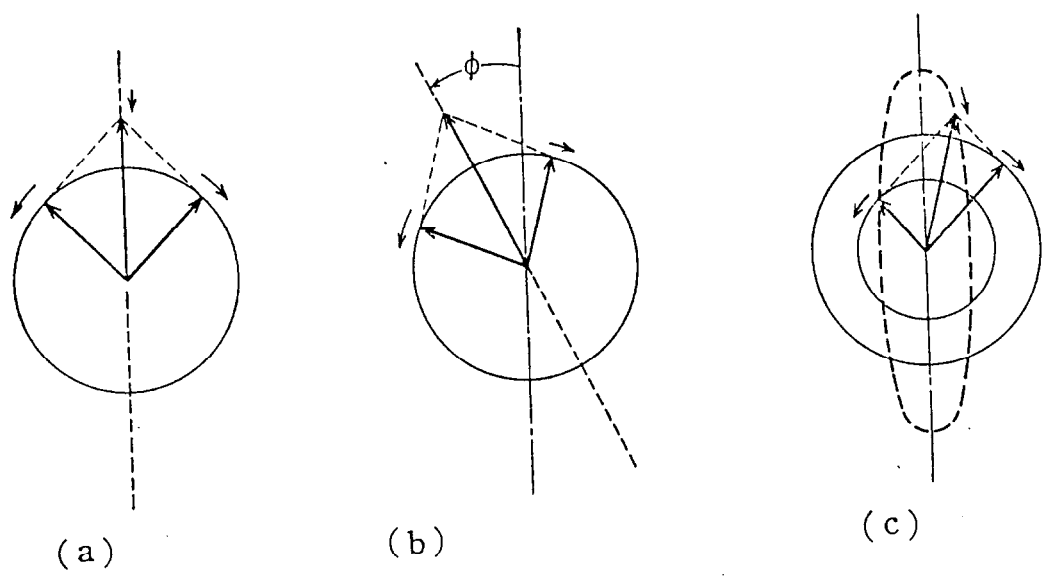
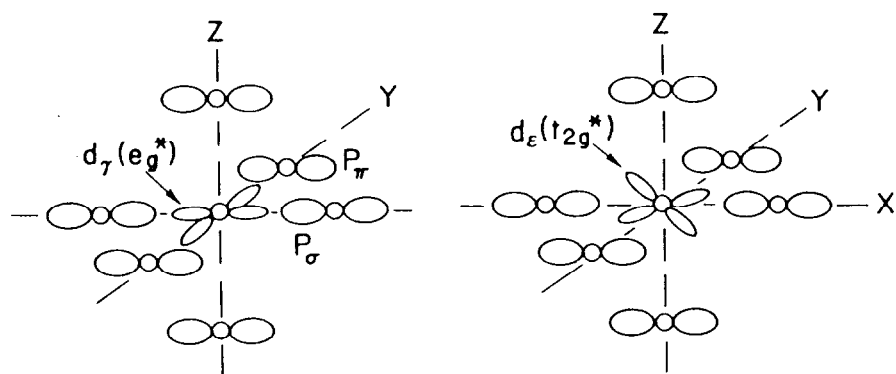
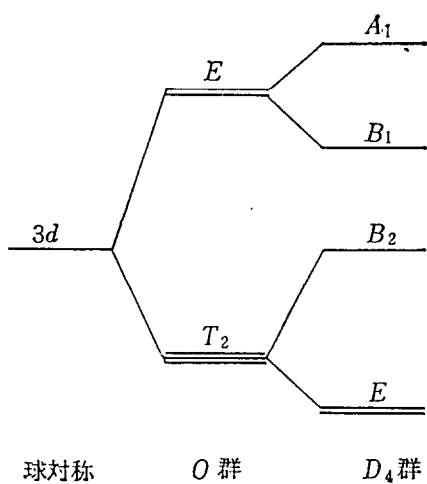


図 5-4 偏光と旋光性²¹⁾.

(a) 直線偏光, (b) ϕ だけ回転した直線偏光, (c) 楕円偏光



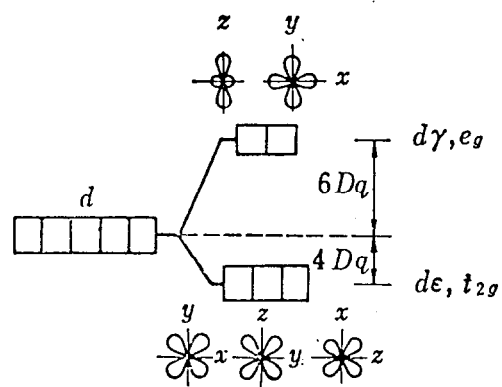
(a)



球対称

O 群

D₄ 群



自由イオン

立方対称場

(b)

図 5-5 Fe イオンの配位子場効果による d 軌道の分裂の模式図²²⁾.

(a) $d\gamma(e_g^*)$ と $d\epsilon(t_{2g}^*)$ の配位

(b) 対称性による軌道の分裂の様子

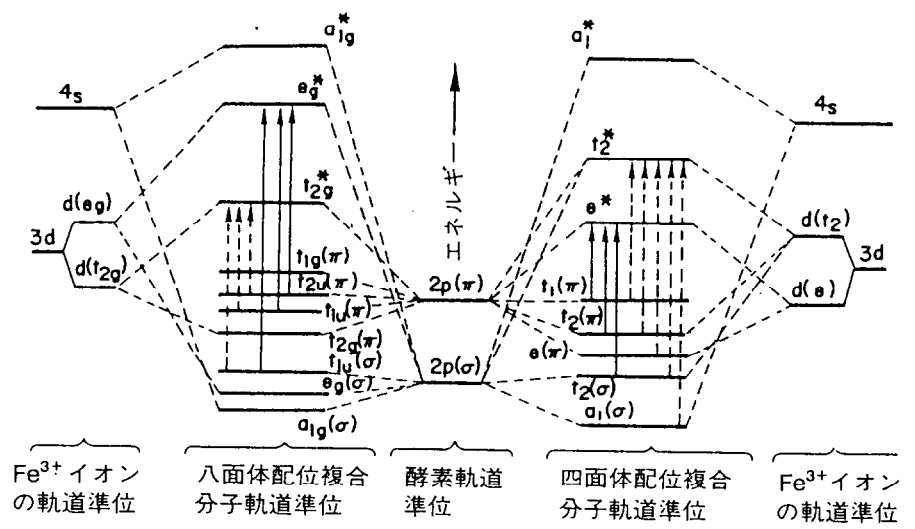


図 5-6 八面体 FeO_6 と四面体 FeO_4 の酸素原子を介した分子軌道²²⁾.

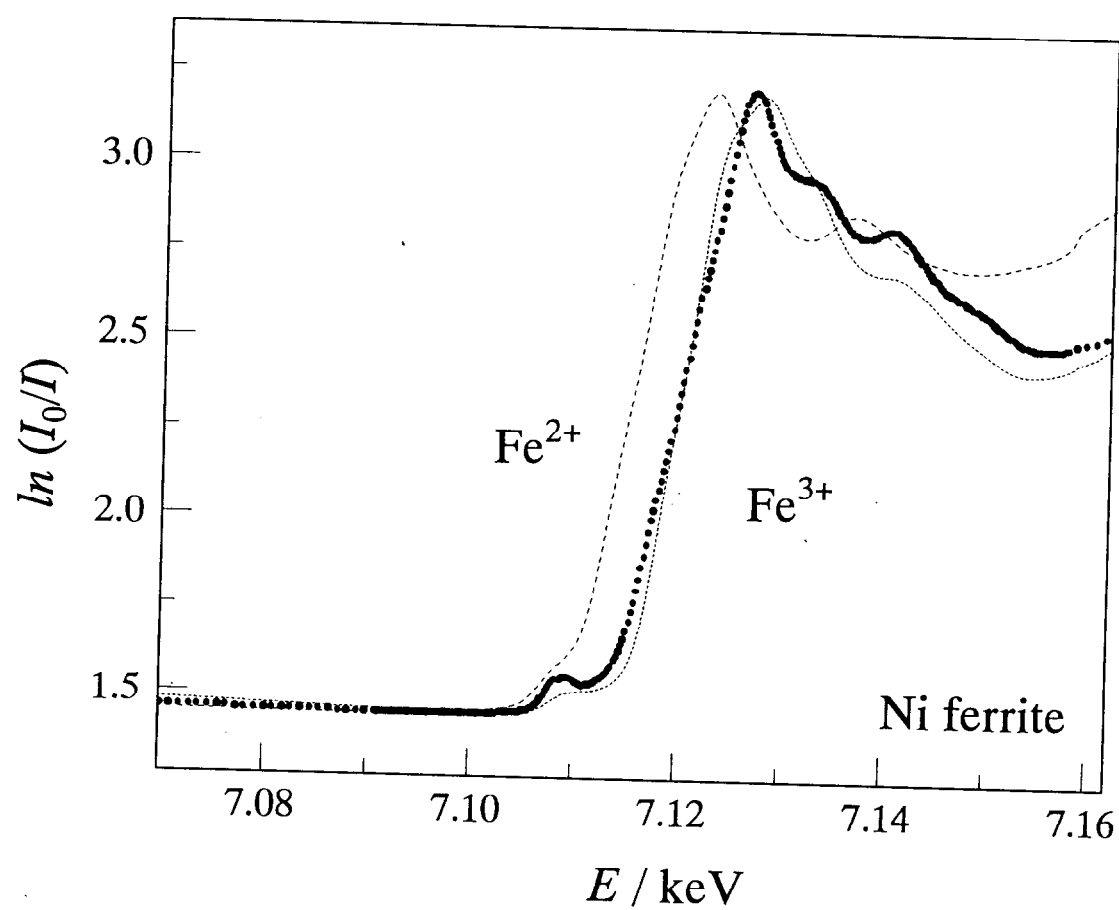


図 5-7 Ni フェライトの Fe K 吸収端の XANES 吸収スペクトル.

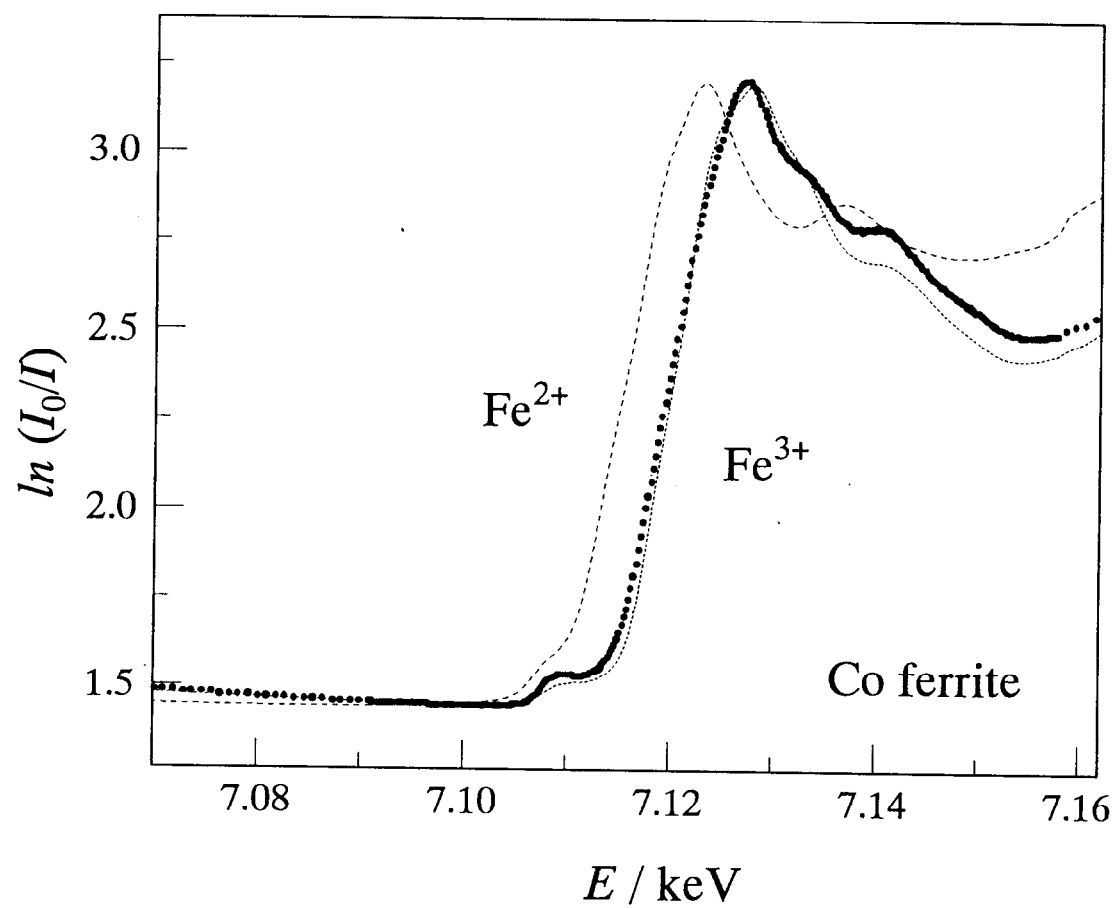


図 5-8 Co フェライトの Fe K 吸収端の XANES 吸収スペクトル.

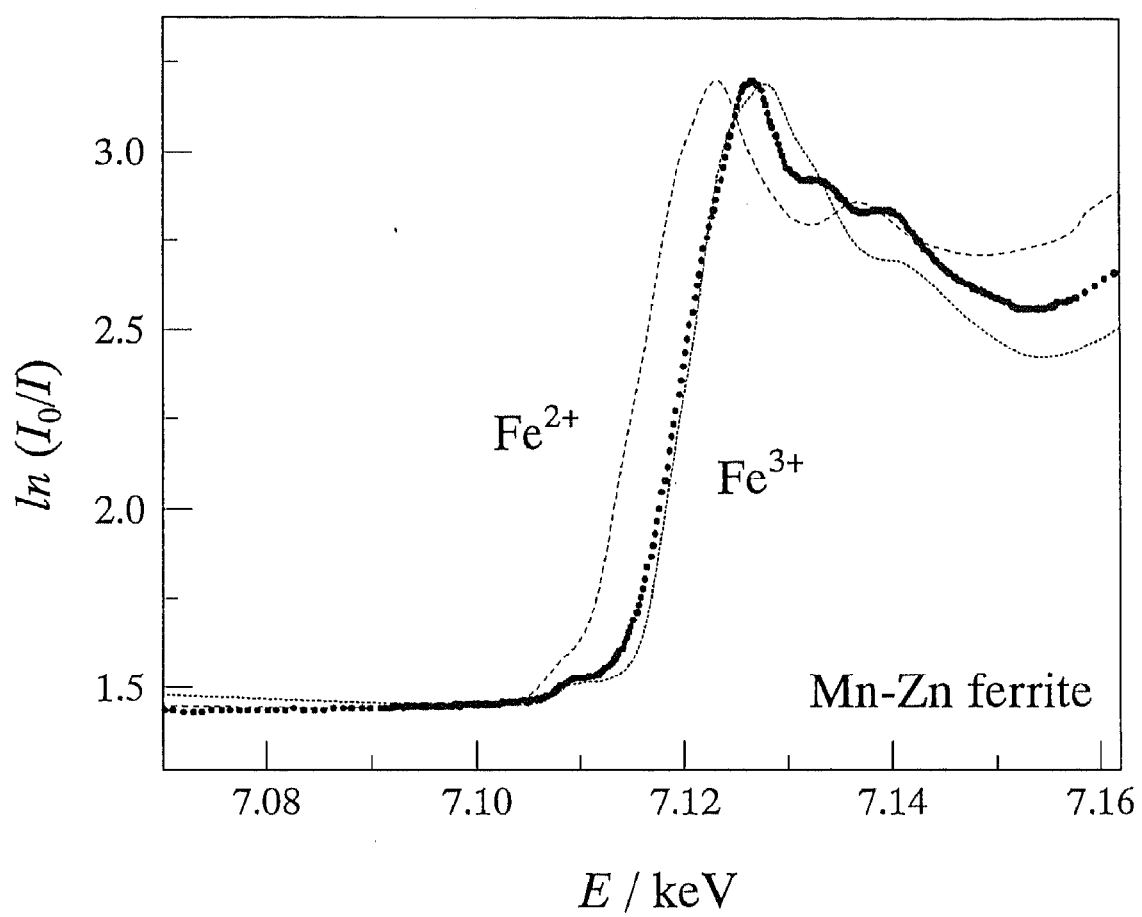


図 5-9 Mn-Zn フェライトの Fe K 吸収端の XANES 吸収スペクトル.

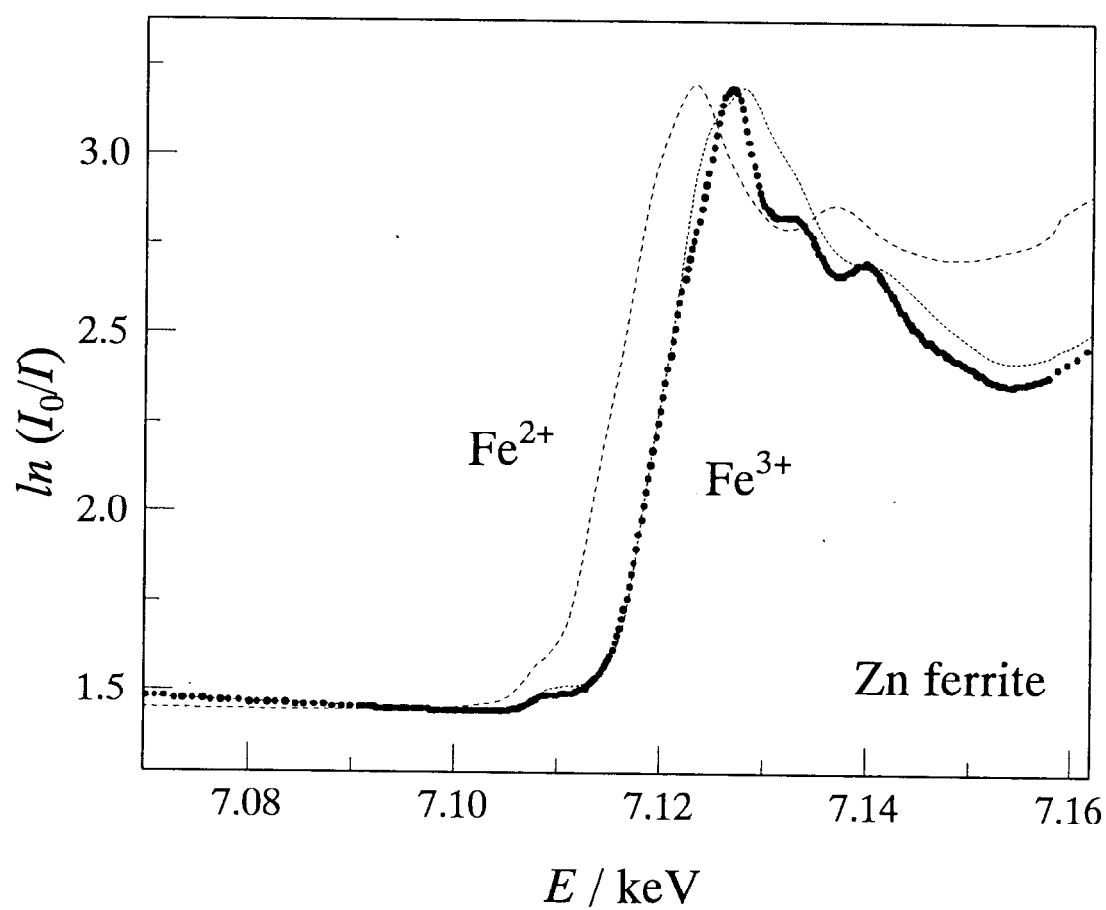


図 5-10 Zn フェライトの Fe K 吸収端の XANES 吸収スペクトル.

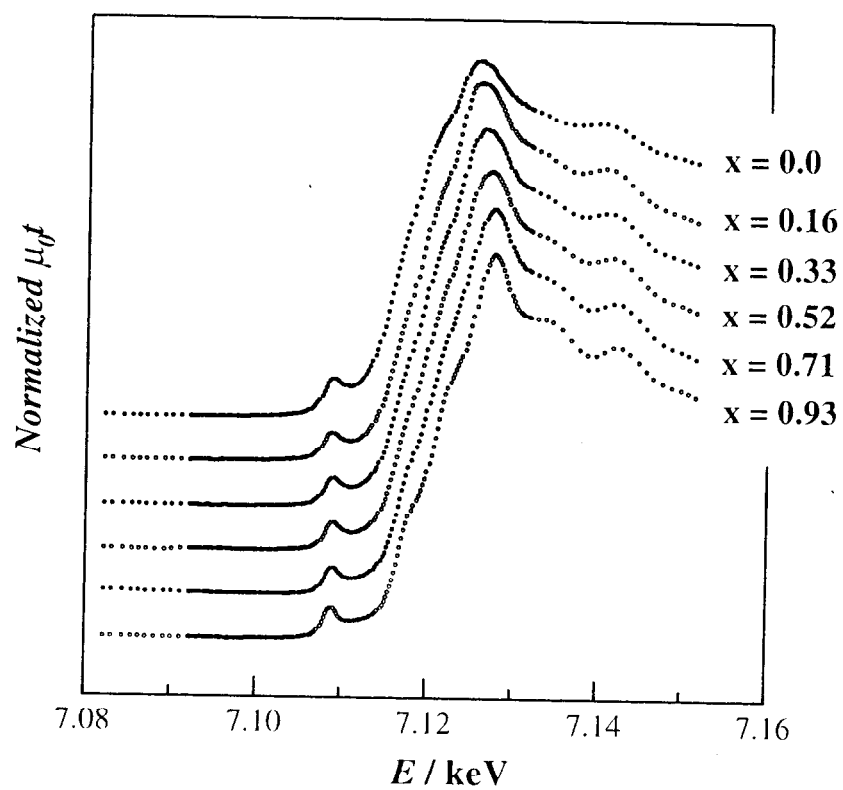


図 5-11 Ni 固溶体マグネタイトの Fe K 吸収端の XANES 吸収スペクトル.

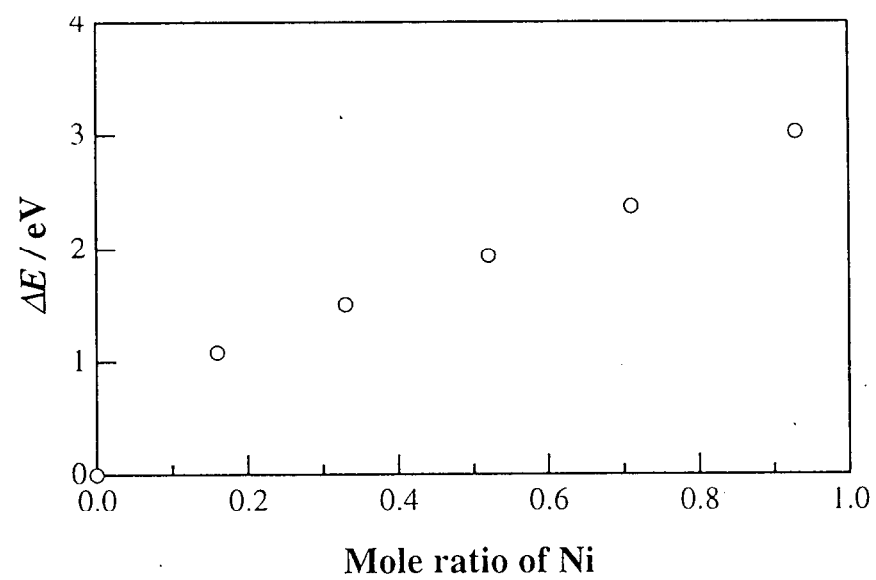


図 5-12 Ni 含有量と化学シフト量の関係

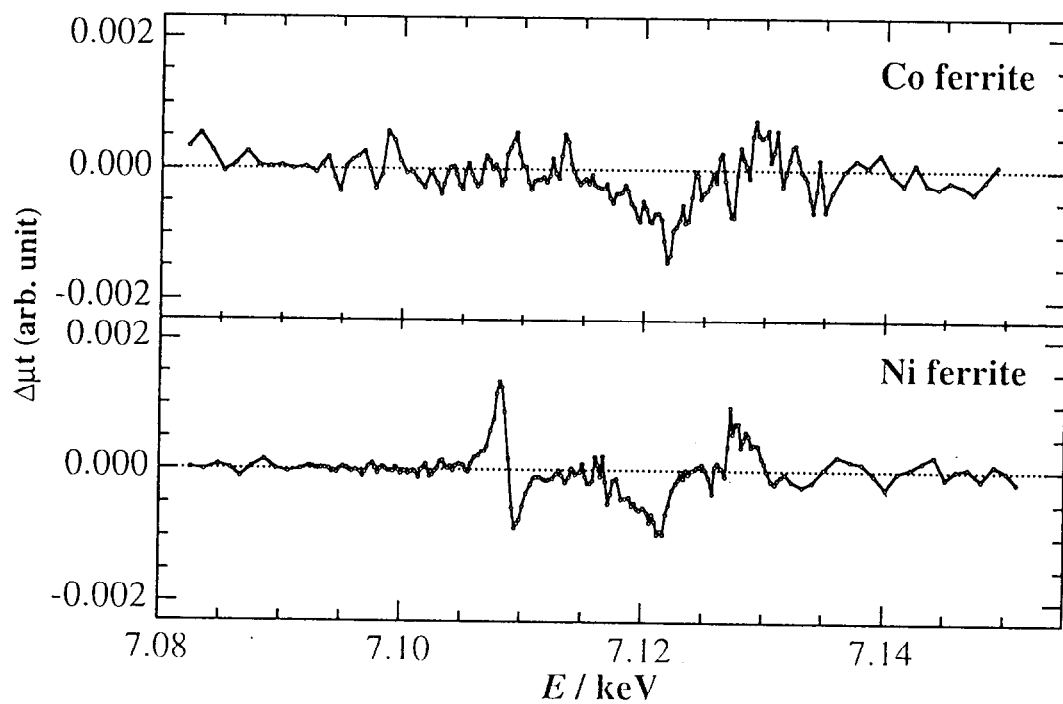


図 5-13 逆スピネル構造タイプの Fe K 吸収端の XMCD スペクトル.

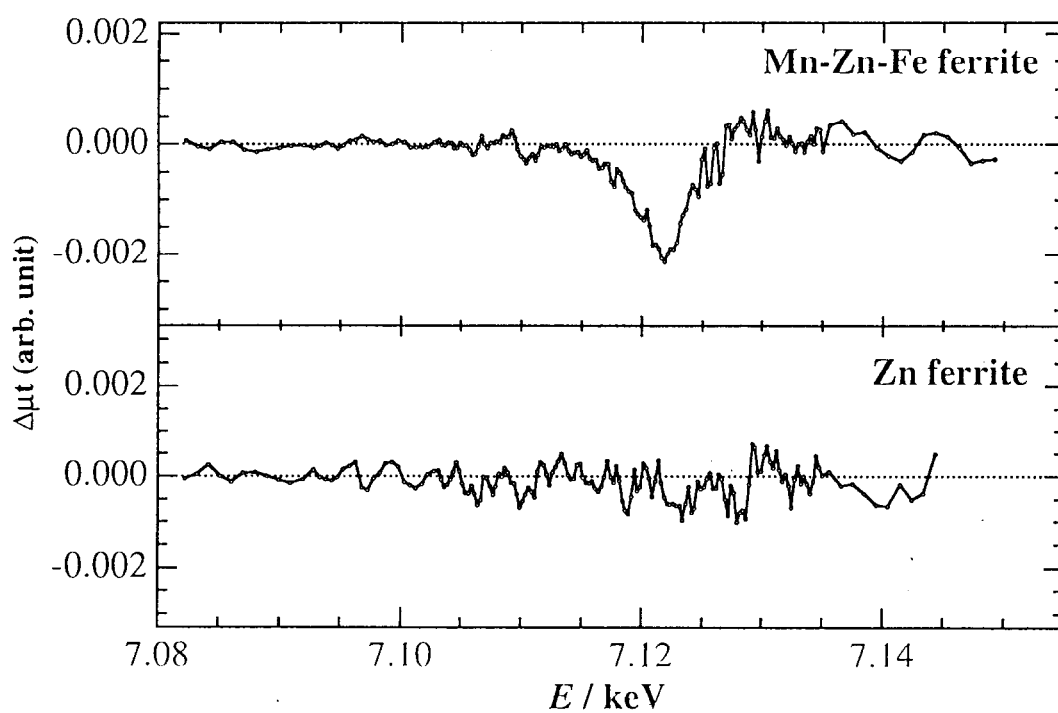


図 5-14 正スピネル構造タイプの Fe K 吸収端の XMCD スペクトル.

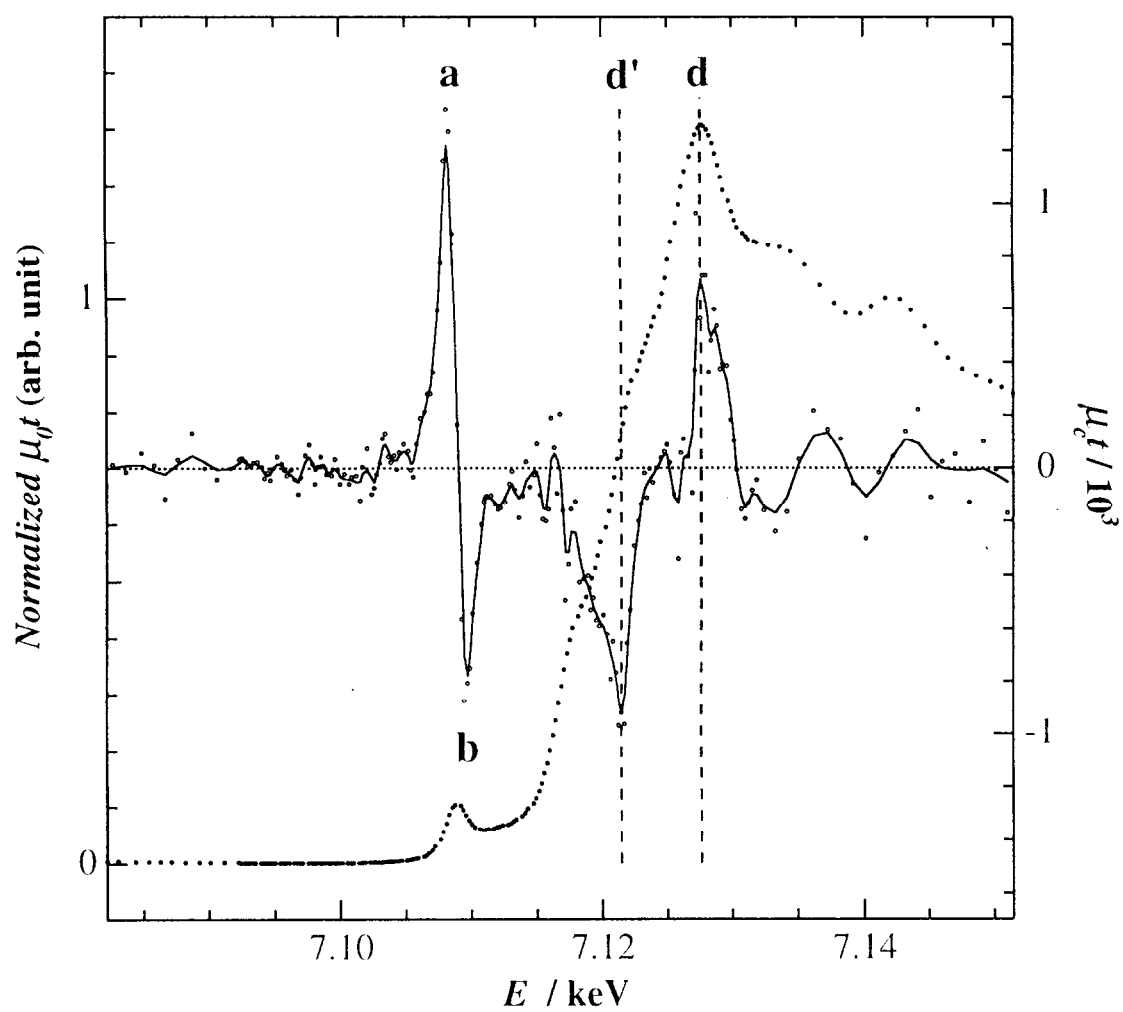


図 5-15 $\text{Ni}_{0.93}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ の Fe K 吸収端の XMCD と XANES スペクトル.

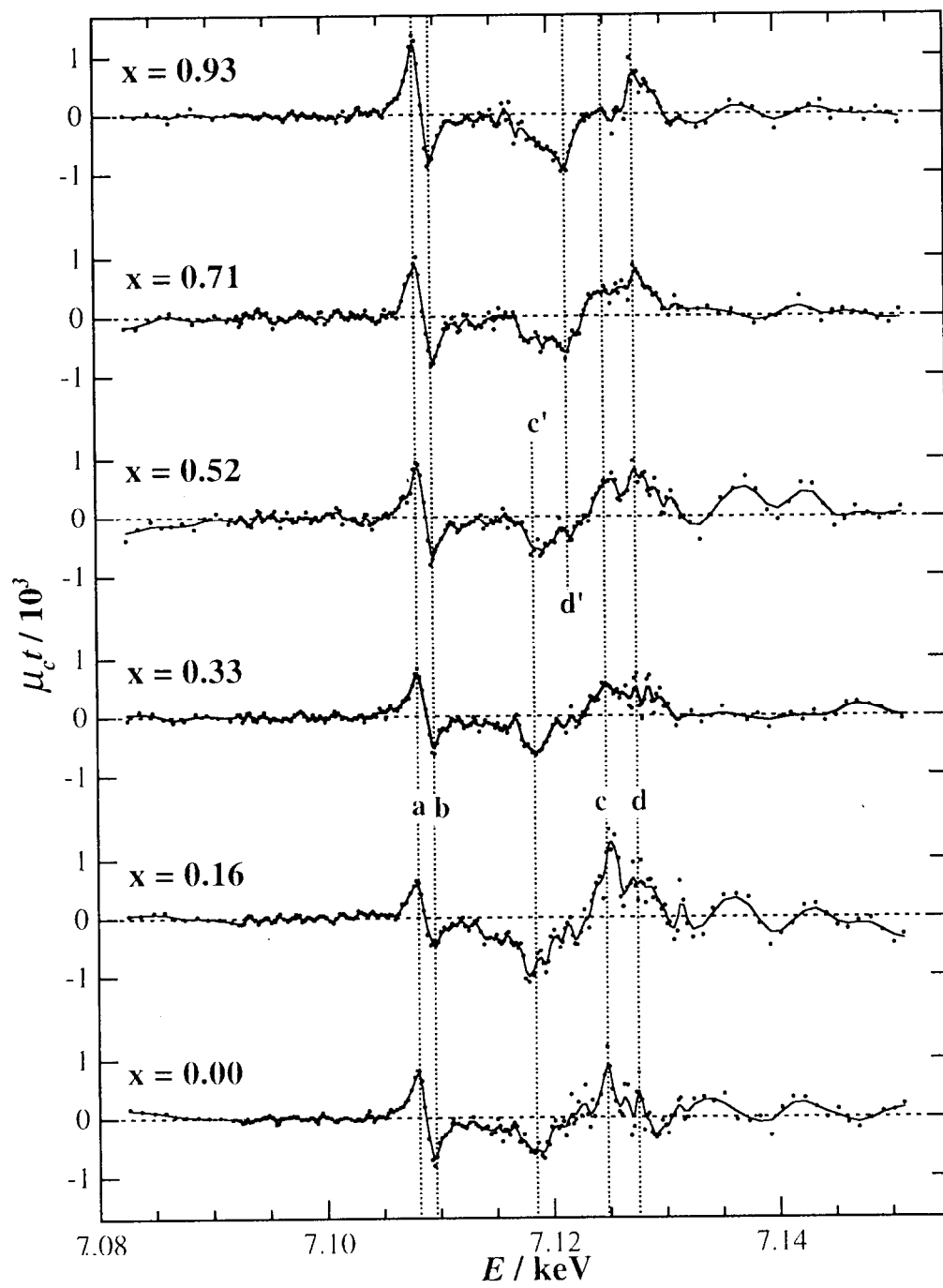


図 5-16 Ni 固溶体マグネタイトの Fe K 吸収端の XMCD スペクトル.

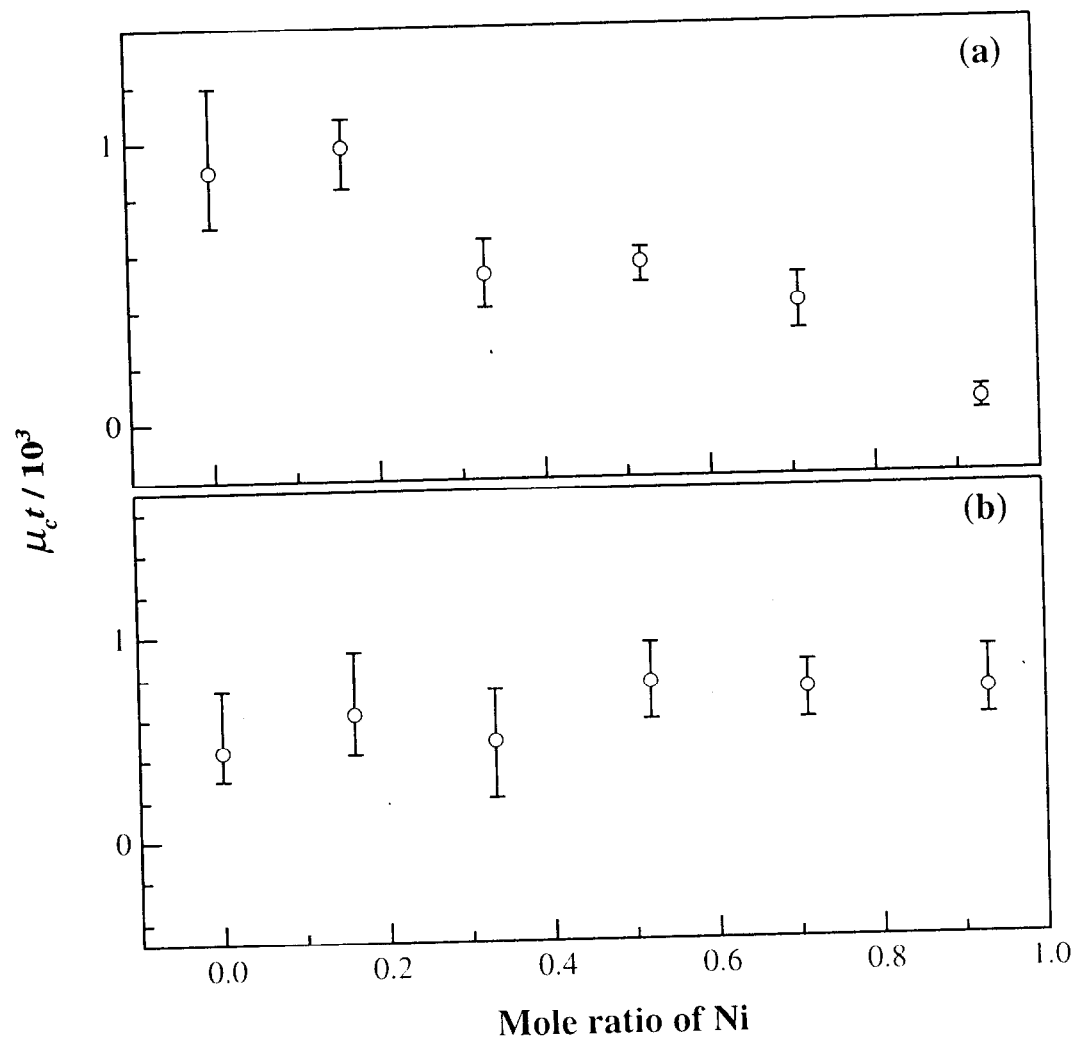


図 5-17 c,d ピークのシグナル強度の Ni 濃度依存性.
 (a) ピーク c のシグナル強度
 (b) ピーク d のシグナル強度

第 6 章

Verwey 転移近傍でのマグネタイト超格子反射の 臨界散乱

6.1 概要

6.1.1 はじめに

第 5 章ではマグネタイト系スピネルフェライトの XMCD 測定を行い、超交換相互作用をと
もなう Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの磁気構造について考察した。マグネタイトの場合、磁性ばかり
でなく、特異な電氣的性質を示す。B サイト中に存在する Fe^{2+} と Fe^{3+} は電子 1 個の違
いはあるもののスピンの方向は揃っており、これらの間で電子を入れ替えても結晶のエネル
ギーは変化しない。この電子の飛び移り、つまりホッピングがマグネタイトを酸化物でありな
がら金属並みの電気伝導率 ($2.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) を持たせる要因となっている。つまり
B サイト中に価数の異なる Fe イオンを持つ結晶構造がマグネタイト固有のホッピング伝導
を可能にしている。ホッピング伝導は構造敏感であることから、組成比や不純物によりその
挙動を大きく変化させることが予想される。このことはマグネタイト以外のスピネルフェライト
では絶縁体になることから明らかである。マグネタイトは Verwey 転移点 ($T_V \approx 123 \text{ K}$)
より低温側では電気伝導率が 2 桁以上小さくなり、それにともない 1 次の相転移を起こす¹⁾。
伝導を担うキャリアーの凍結と相転移が密接に結び付いていることから分かるように、B サ
イト中での電荷規則配列が提唱されている²⁾。マグネタイトの Verwey 転移は、電気伝導
性を示す強磁性体の酸化物が磁性を保ったまま強誘電体へと転移する現象であり、転移に
よる相変態と電気分極による格子のひずみ(自発変形)が 1 対 1 に関係づけられる系でも
ある。その結果、結晶内では分域構造つまり双晶構造が形成さやすくなる。マグネタイト
も転移によって結晶内に双晶構造が形成される。 T_V での物性測定は抵抗¹⁾、比熱^{3,4)},

NMR^{5,6)}, Mössbauer^{7,8)}, 磁化率⁹⁾, 磁気異方性¹⁰⁾等の測定がなされている。また中性子線回折¹¹⁾や X 線回折¹²⁾, 電気磁気効果¹³⁻¹⁵⁾から低温相の対称性が議論されている。しかしながら単相の単結晶による各種測定が困難であることから実験データに不確実性が入り込み低温相の空間群やイオンの規則配列モデルに対し決定的な結論がなかなか出せない現状にある。

6.1.2 T_V 近傍における臨界現象

マグネタイト低温相の対称性や電荷秩序に関しては, 1947 年に Verwey が提唱した Verwey order が有力なモデルとして当初から信じられていた²⁾。しかしながら 1968 年に超格子反射が中性子線回折により観察され, 上記モデルは否定された¹⁶⁾。この超格子反射は中性子線回折ばかりでなく電子線回折¹⁷⁾からも観察された。そして種々のモデルが提案されることとなったが現在に至るまで満足すべきモデルは得られていない。この T_V 以下に現れる超格子反射は, 高温相 (逆スピネル構造) の c 軸方向に 2 倍の周期性を持ち, h k $l+1/2$ と指数づけられる反射である。この反射が T_V の高温側約 4 K の範囲内で臨界散乱となって現れることが Fujii 等により報告されている¹⁸⁾。図 6-1 に中性子線回折実験から得られた臨界散乱を¹⁸⁾, また図 6-2 に超格子反射や禁制反射の T_V 近傍における温度依存性を示す¹⁸⁾。臨界散乱の現れる温度域よりもさらに高温側の広い温度範囲では比熱や磁気異方性定数の異常が観察されている^{4,10)}。この温度域では Shapiro 等が中性子回折で¹⁹⁾, また Chiba 等が電子線回折で²⁰⁾特徴的な散漫散乱を観察している。散漫散乱は T_V より 100 K 以上も高い温度付近まで観察されている¹⁹⁾。Yamada 等は電荷の秩序化にともなう変態の前駆現象としてこの散漫散乱の格子振動解析を行い, Δ_5 モードの電荷密度波が伴っているという結論に達した²¹⁾。最近, Toyoda 等は, Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンが 1:3 (または 3:1) に部分秩序化していることを Huang 散乱によるイオンのひずみ場解析から明らかにしている⁴⁰⁾。臨界散乱や散漫散乱は結晶中のひずみに伴う原子の局所的な変位が関係しているものであり, この相転移が電荷の秩序化と格子のゆがみの両方をともなっていることを強く示唆している。

6.1.3 マグネタイトの不定比性および不順物効果

B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} のイオンは電子の授受によって容易にその原子価を変化すること

はすでに述べてきた。電荷バランスを考えた場合、この性質は組成変動に対して柔軟に対応し、常に最安定な結晶格子をくみ立てる効果を持つ。実際、FeO は通常 Fe_{1-x}O ($x \approx 0.1$) という組成式で得られることが多く、これらの中では Fe^{2+} と Fe^{3+} が適当な割合で含まれている。マグネタイトにおける不定比性(組成変化)、つまり B サイト中での原子価の変動は直接電気伝導性や磁気特性に影響を及ぼすものと考えられる。マグネタイト単結晶の不定比に関する研究は、正確に酸素雰囲気のコントロールした上で精力的に行われている²²⁻²⁶⁾。比熱測定により、マグネタイト($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)の x が 0 から 0.036 と増加するに従い、 T_v は 80K 付近まで低下することが観察されている²⁴⁾。また x がそれ以上になると転移点そのものが消失することも報告されている。このように、電荷秩序と結び付けられる相転移が不定比性をもつマグネタイトの構造に非常に敏感であることがわかる。

つぎに T_v の組成依存性を詳しく見ていく。マグネタイト結晶の不定比の量と比熱測定から得られた相転移温度との変化を図 6-3 に示す²⁴⁾。比熱測定の結果からは 2 つの転移機構が提案されている。 $x_c \approx 0.012$ ($\delta_c \approx 0.004$) を境に $x < x_c$ では 1 次の相転移、 $x > x_c$ では 2 次の相転移を示し、それらの臨界転移点は $T_v = 109 \text{ K}$ となっている。これらの結果から不定比組成を考慮した場合、1 次の Verwey 転移機構が保たれる条件は $0 < x_c < 0.012$ と $T_v > 109 \text{ K}$ であることが分かる。

次にマグネタイトの不純物効果について見ていく。不定比組成に比べ不純物添加は比較的容易であり、かなりの数の物性研究が行われている。中でもフェライトは実用的な磁性材料として早くから注目され、不純物効果について様々な元素の系統的な研究がおこなわれている²⁷⁻³⁸⁾。Wang 等や Kozlowski 等は A サイトを好む Zn と B サイトを好む Ti を例に、不純物効果による抵抗、比熱測定をおこなっている²⁷⁻²⁹⁾。図 6-4 に Zn および Ti をドーピングしたマグネタイトの比熱測定結果を示す²⁹⁾。どちらも $x = 0.012$ を境にして 1 次と 2 次の相転移に分かれる。不定比組成による転移点の測定(図 6-3)と比較するため、同様のプロットの結果を図 6-5 に示す⁴¹⁾。2 組の図を比較すると、不定比による相転移機構の変化と不純物によるものが等しい傾向を示す事がわかる。また Kozlowski 等は x の異なる Zn 添加マグネタイトの単結晶を作成して、低温相の中性子線回折実験を行っている³⁰⁾。1 次の相転移を示す $x < 0.012$ の試料では、110 K において $h h 0$ および $h h h$ 反射のプロファイルでピークが分裂する。一方、 $x > 0.012$ の試料ではこの分裂が非常に小さくなると報告している。このように、ドーピングにより 1 次と 2 次の相転移がコントロールできることは注目に値する。

マグネタイトの磁気異方性定数 K_1 は T_V 近傍で大きく値を変化させることが知られている。^{10,31)} 八面体中の Fe^{2+} イオンの軌道角運動量はゼロではなく ($L \neq 0$), 磁気異方性の主因とされている。Miyata は各遷移金属イオンの含有量と磁気異方性定数との相関を系統的に測定している³¹⁾。Zn や Mn をごくわずかに添加したマグネタイトでは T_V 付近の磁気異方性の特異な変化が消失するのに対して, Ni 添加の場合には高い含有率 ($x = 0.52$) まではこの変化を再現することが示されている。また Miyahara は正, 逆スピネル構造について, 不純物ドーピングによる相転移温度の変化を磁化率測定から求めている³²⁾。図 6-6 に, 逆スピネル構造タイプを示す添加物に対する Verwey 転移温度の依存性を示す³²⁾。Ti は Zn 添加の場合の T_V 変化と同一傾向を示す。一方, Ni, Co 添加の場合, 含有量による転移温度の低下は比較的小さい。電荷整列にともなう結晶内のひずみは異価イオン間でのイオン半径の差から派生するとして, 不純物効果が B サイト間での結晶ひずみを緩和する働きをしていると考えられている。

これらをふまえて, 本研究では Ni をわずかに含有するマグネタイトを作成してマグネタイト低温相の構造解析を行うことを目的とし, 試料の作成を行った。ここで Ni のドーブ量は以下のような考察から決定した。図 6-7 に先ほどの示した転移点の不定比と不純物依存性の図を示す。また同図に図 6-6 から得られた Ni 添加量による T_V 変化を示した。不定比と Zn 添加の場合, 109 K を境に 1 次転移から 2 次転移に移行することが知られている。一方, Ni 添加マグネタイトの磁化率測定からは Ni 含有量によらず単調に T_V が減少することが報告されている。Ni 添加マグネタイトでは, 不定比や Zn 添加において 1 次転移の臨界濃度 $x = 0.012$ より高濃度で 109 K 以上の T_V を持つ化合物の合成が可能であり, 本研究ではこの領域に特に注目した。Ni 添加による T_V や磁気異方性定数の変化はマグネタイトの持つ性質を大きくずらすものではないことを示しており, 不純物添加が相転移の結晶内ひずみを緩和する役割をする可能性は大いに期待される。

本研究では 1 次相転移と 2 次相転移の臨界温度 109 K 以上を有し, 不定比や Zn 添加で 1 次の臨界濃度とされている $x = 0.012$ 以上の不純物ドーブが可能な Ni 添加マグネタイトを作成することを目指した。実際に結晶成長に成功し, 単結晶試料を放射光 X 線回折実験に供し, 化学量論組成のマグネタイトの結果と比較して, マグネタイト低温相結晶性や結晶内ひずみについて検証した。

6.2 実験

6.2.1 単結晶試料

T_V 近傍における超格子反射の X 線強度測定実験には 3 種類の合成単結晶試料を用いた。1 つは化学量論組成のマグネタイト(Fe_3O_4)である(以後 pure- Fe_3O_4 と呼ぶ)。これは中性子臨界散乱や低温回折実験で用いられた単結晶試料と同一人、同一手法にて作成されたものである。残りの2つはNiを微量含むマグネタイト単結晶であり化学組成は $\text{Ni}_{0.018}\text{Fe}_{2.982}\text{O}_4$ と $\text{Ni}_{0.03}\text{Fe}_{2.97}\text{O}_4$ である(以後それぞれ Ni#1, Ni#2 と呼ぶ)。3 試料の作成手法や結晶性の評価はすでに第 2 章にて行っているためここでは省く。各試料の Verwey 転移温度は、応用セラミックス研究所共通機器 No.17 阿竹研究室設置の SQUID 低温磁化率測定装置(MPMS-2 型: Quantum Design 社製)を用いて磁化率の変化から見積った。その結果 pure- Fe_3O_4 , Ni#1 および Ni#2 の Verwey 転移温度はそれぞれ 122 K, 116 K, 116 K であった。測定用の球結晶は真鍮ロッド(3 mm ϕ $\times$ 12 mm)に針金で補強したガラス管の先端にエポキシ系接着剤を用いてマウントした。本実験では吹き付け型の冷却装置を用い、乾燥窒素ガスによって温度制御を行っている。そのため風圧による試料位置での物理的な振動はデータの質に影響を及ぼすことが考えられる。また低温で霜の付着による X 線散乱ノイズの増加等が考えられる。以上のことから銅製の針金でガラス棒を補強して温度勾配による霜の付着と試料位置での振動を除去した。

6.2.2 データ測定

T_V 近傍における超格子反射および基本反射の強度プロファイル測定は BL-10A 設置垂直型四軸回折計にて行った。超格子反射は臨界散乱温度域では強度がゼロに限りなく近く、また T_V 以下の温度でも基本反射に比べて 2 桁以上弱い。本実験では高調波の混入を極力減らせ、また吸収の少ない等の理由から $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ の入射波長を用いた。pure- Fe_3O_4 単結晶は T_V で 1 次の相転移を起こす。このため低温変態後は結晶ひずみが凍結し T_V 上に再度戻しても変態前の環境には戻らない。これらを考慮して、超格子および基本反射の強度プロファイル測定では T_V より高温側の 130 K から測定を開始して徐々に温度を下げた。また T_V より約 5 K 高温側からは 0.5 K の温度幅で少しずつ下げて測定した。各温度には温度を設定後、試料付近での温度が安定したことを確認してから回折強度プロファイル測定を開始した。プロファイルの比較のため Ni#1, Ni#2 の試料でも同様の測定

方法を用いた。Fujii 等³⁹⁾は中性子回折実験により、4 0 1/2 反射を用いて臨界散乱の評価を行っている。中性子回折強度測定後では、超格子反射強度のうち 4 0 7/2, 4 0 9/2, 8 0 7/2 および 8 0 9/2 反射の強度が強く現れている。X 線回折では 4 0 7/2 反射が強い。これは X 線回折と中性子線回折とでは散乱能の散乱角依存性が異なることや、構成原子の散乱能が違うためである。本実験では 4 0 7/2 反射を選択した。基本反射 4 0 4 は強度補正に利用した。

基本反射の強度プロファイルは十分なシグナルが得られることから1ステップ当たり 1 秒で測定した。一方、超格子反射は 1 ステップ当たり 10 秒で測定した。各反射とも ω スキャンモードでスキャン幅 $\omega = 0.6^\circ$ をステップ数 60 で測定した。

6.3 結果と考察

6.3.1 化学量論組成 Fe_3O_4 の反射強度の温度依存性

pure- Fe_3O_4 での臨界散乱はFujii 等³⁹⁾により中性子回折を用いて既に報告されている。よって本実験での pure- Fe_3O_4 を用いた強度プロファイル測定では、X 線で臨界散乱を観測できるかどうかを確認することと Ni 添加マグネタイトの温度依存性との比較を行うことの 2 点を目的とした。図 6-8 に T_V 上下の 4 つの温度で測定した基本反射の強度プロファイルを示す。 T_V より高温側の 132, 125 K では、プロファイルに変化はほとんど見られず 122 K の T_V で僅かなピーク強度の低下が観察された。 T_V 以下の 120 K に到達すると、相転移と同時に双晶が発生している様子がプロファイルの変化に現れた。次に、超格子反射の強度プロファイルを図 6-9 に示す。本実験では T_V より約 2 K 高温側の 124 K 付近から徐々に温度を下げ、臨界散乱が観察されることを確認した。また T_V 直下の 121 K では超格子反射にも双晶に対応したプロファイルのスプリットが観察された。比較のために図 6-10 に 105 Kにおける中性子回折実験から得られた強度プロファイルを示す³⁹⁾。このデータは 10 mm ϕ $\times$ 15 mm のサンプルから 1 ステップ当たり 240 秒測定により得られている。これに対し、本実験では 1 ステップ当たり 10 秒測定によりより高時間分解のデータを得ることに成功している。このように、高分解能な放射光 X 線では結晶中の僅かな双晶の発生を検出でき、また超格子反射を十分な S/N 比で観測することが可能である。これらのピークプロファイル解析から臨界散乱の発現をもっと早期から検出できることが分かった。

図 6-11 に各温度での強度プロファイル測定から得られた $407/2$ 反射の積分反射強度を示す。125 K より高温側ではほとんど強度が観察されていない。一方、転移点より高温側約 3 K の範囲で臨界散乱が観察された。この結果は中性子線回折実験の結果 (4 K) と調和的である。

6.3.2 Ni 添加マグネタイトでの反射強度の温度依存性

図 6-12 に Ni#1 における T_V 上下の 4 つの温度で測定した基本反射強度プロファイルを示す。 T_V の 116 K とそれより高温の 125 K の強度プロファイルは pure- Fe_3O_4 と同様に典型的な高温相の曲線を示した。一方、 T_V より低温側では pure- Fe_3O_4 とは大きく異なるプロファイル曲線を示した。温度の低下に伴いピーク強度が低下し半値幅が広がる傾向を示すものの、プロファイルにはピークのスプリットは観察されなかった。半値幅の広がりは結晶内のひずみの増加によって生じていると考えられ、結晶内の広範囲に原子変位が生じているにもかかわらず双晶の生じる臨界点には達していないものと考えられる。次に図 6-13 に Ni#1 の超格子反射強度プロファイルを示す。 $T_V (= 116 \text{ K})$ でピークプロファイルが観察され、臨界散乱を生じている。すなわち Ni 添加マグネタイトでも pure- Fe_3O_4 と同様の機構で相転移が起こっていると考えられる。また T_V 以下の温度でも強度の増加が認められ、測定限界の 108 K 付近で飽和傾向を示している。この間、プロファイルの分裂等は観察されなかった。以上の結果をまとめると Ni#1 では pure- Fe_3O_4 のような双晶を含まずに低温相へと相転移を起こしていると考えられる。図 6-14 に各温度での強度プロファイルから得られた積分反射強度を示す。Ni#1 における臨界散乱は非常に弱いが検出可能であった。 T_V 以下の 115 K から急激に強度の増加が起こっている。これらの強度変化は連続的であり pure- Fe_3O_4 と同様に Ni 添加マグネタイト単結晶からも臨界散乱が得られた。

つぎに Ni#1 より Ni 濃度の多い Ni#2 の場合についてみていく。図 6-15 に T_V 上下の 4 つの温度で測定した基本反射の強度プロファイルを示す。Ni#1 の場合と同様に $T_V (= 116 \text{ K})$ で臨界散乱を示し、 T_V 以下では強度の減少とともに半値幅の広いプロファイルが得られた。半値幅の増加は結晶中での周期性の乱れに関係することから、結晶中には電荷秩序によるひずみが入ったものと考えられる。超格子反射の臨界散乱の強度プロファイルを図 6-16 に示す。超格子反射においても Ni#1 と同様に転移点でごくわずかな強度が観

察されている。また T_V 以下の温度においても強度プロファイルはスプリットすることなく増加傾向を示した。図 6-17 には各温度での強度プロファイルから得られた積分反射強度を示す。 T_V 直上における観察点が少ないため定量的な議論はできないが 125 K および 132 K での強度をバックグラウンドとした場合を考えると、 T_V において回折強度は有意義に検出できている。 T_V 直下から積分反射強度は急激に増していき、約 108 K で飽和状態に達した。

図 6-18 には、Ni#1 の $0\ 4\ 7/2$ 反射について温度降下と上昇の両方で測定した積分反射強度を示す。温度降下時には $T_V (=116\text{ K})$ から X 線強度が上昇している。一方、温度上昇時では、降下時に比べわずかに強度が大きい。 T_V を過ぎ、 T_V の高温側では降下時とほぼ等しい値を示した。これはわずかながら温度履歴が残ったものと思われる。またこれらの温度依存性は可逆的であり、 T_V 上下の温度での繰り返しに対して等しい温度履歴を保つことが分かった。

6.4 まとめ

化学量論組成マグネタイト単結晶では T_V 付近の超格子反射に対し明瞭な臨界散乱を示した。また、 T_V 以下で双晶することが確認された。基本反射については、 T_V 直上で有意義な温度変化は得られず、 T_V 以下では双晶発生によるプロファイルの分裂が観察できた。これらの結果は既往の中性子回折による研究と調和的である。

一方、Ni をわずかに添加したマグネタイト単結晶は純粋なマグネタイトとは異なる温度依存性を示した。 T_V 直上での散乱強度は超格子反射の臨界散乱は観察されたものの化学量論組成マグネタイトに比べてごくわずかであった。これに対し T_V 以下では超格子反射の回折強度は大きく変化した。Ni 添加マグネタイトでは強度プロファイルの分裂等は実験温度領域全体にわたり観察されなかった。また回折強度は温度に対し可逆的であった。基本反射においてもプロファイルの分裂は観察されず、 T_V 以下ではピーク強度の低下と半値幅の増加が見られた。これらの結果を総合すると Ni 含有マグネタイトは T_V 以下においても双晶を発現せず、良好な単結晶状態での X 線回折実験が相転移前後を通して行えることがわかった。

参考文献

- 1) P. A. Miles, W. B. Westphal and A. von Hippel : Rev. Modern Phys. 29 (1957) 279.
- 2) E. J. Verwey, P. W. Haaymann and F. C. Romeijn : J. Chem. Phys. 15 (1947) 181.
- 3) R. W. Millar : J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 215.
- 4) S. Takai, Y. Akishige, H. Kawaji, T. Atake and E. Sawauchi : J. Chem. Thermodynamics 26 (1994) 1259.
- 5) M. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 1501.
- 6) M. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 1512.
- 7) R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer and E. Segal : Phys. Rev. 122 (1961) 1447.
- 8) R. S. Hargrove and W. König : Solid State Commun. 8 (1970) 303.
- 9) M. Matsui, S. Todo and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1517.
- 10) K. Abe, Y. Miyamoto and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 1894.
- 11) M. Iizumi, T. K. Koetsle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui and S. Todo : Acta. Cryst. B38 (1982) 2121.
- 12) J. Yoshida and S. Iida : J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 230.
- 13) G. T. Rado and J. M. Ferrari : Phys. Rev. B12 (1975) 5166.
- 14) K. Shiratri, E. Kita, G. Kaji, A. Tasaki, S. Kimura, I. Shindo and K. Kohn : J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 1779.
- 15) Y. Miyamoto and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2040.
- 16) E. J. Samuelsen, E. J. Bleeker, L. Dobrzynski and T. Riste : J. Appl. Phys. 39 (1968) 1114.
- 17) T. Yamada, K. Suzuki and S. Chikazumi : Appl. Phys. Lett. 13 (1968) 172.
- 18) Y. Fujii, G. Shirane and Y. Yamada : Phys. Rev. B11 (1975) 2036.
- 19) S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane : Phys. Rev. 14 (1976) 200.
- 20) K. Chiba, K. Zuzuki and S. Chikazumi : J. Ohys. Soc. Jpn. 39 (1975) 839.
- 21) Y. Yamada, M. Mori, Y. Noda and M. Iizumi : Solid State Commun. 32 (1979) 827.

- 22) S. Todo and S. Chikazumi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 43 (1977) 1091.
- 23) H. Kronmuller and F. Walz : *Phil. Mag.* B42 (1980) 433.
- 24) J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, R. Aragon, J. Spaxek and J. M. Honig : *Phys. Rev.* B43 (1991) 8461.
- 25) S. Takai, T. Atake and Y. Koga : *Thermochimica Acta* 246 (1994) 84.
- 26) S. Todo, K. Shiratori and S. Kimura : *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 2118.
- 27) P. Wang, Z. Kakol, M. Wittenauer and J. M. Honig : *Phys. Rev.* B42 (1990) 4553.
- 28) A. Kozłowski, R. J. Rasmussen, J. E. Sabol, P. Mercalf and J. M. Honig : *Phys. Rev.* B48 (1993) 2057.
- 29) A. Kozłowski, Z. Kakol, D. Kim, R. Zalecki and J. M. Honig : *Z. anorg. allg. Chem.* 115-118 (1997) 623.
- 30) A. Kozłowski, Z. Kakol, R. Zalecki, K. S. Knight and J. M. Honig : *J. Phys. IV France* 7 (1997) C1-591.
- 31) N. Miyata : *J. Phys. Soc. Jpn.* 16 (1961) 1291.
- 32) Y. Miyahara : *J. Phys. Soc. Jpn.* 32 (1972) 629.
- 33) A. Okamura, S. Nakamura, M. Tanaka and K. Shiratori : *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 3484.
- 34) J. Cieslak, S. M. Dubiel, J. Orewczyk and S. Jasienska : *J. Phys. IV France* 7 (1997) C1-589.
- 35) J. J. Bartel, E. F. Westrum and J. L. Haas : *J. Chem. Thermodynamics* 8 (1976) 575.
- 36) E. W. Gorter : *Philips Res. Rep.* 9 (1954) 295.
- 37) 近角聡信 : 磁性体ハンドブック (朝倉書店).
- 38) M. Rigo and J. Kleinclauss : *Phil. Mag.* B42 (1980) 393.
- 39) M. Iizumi and G. Shirane : *Solid State Commun.* 17 (1975) 433.
- 40) T. Toyoda, S. Sasaki, M. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 2247.
- 41) A. Kozłowski, Z. Kakol, D. Kim, R. Zalecki and J. M. Honig : *Phys. Rev.* B54 (1996) 12093.

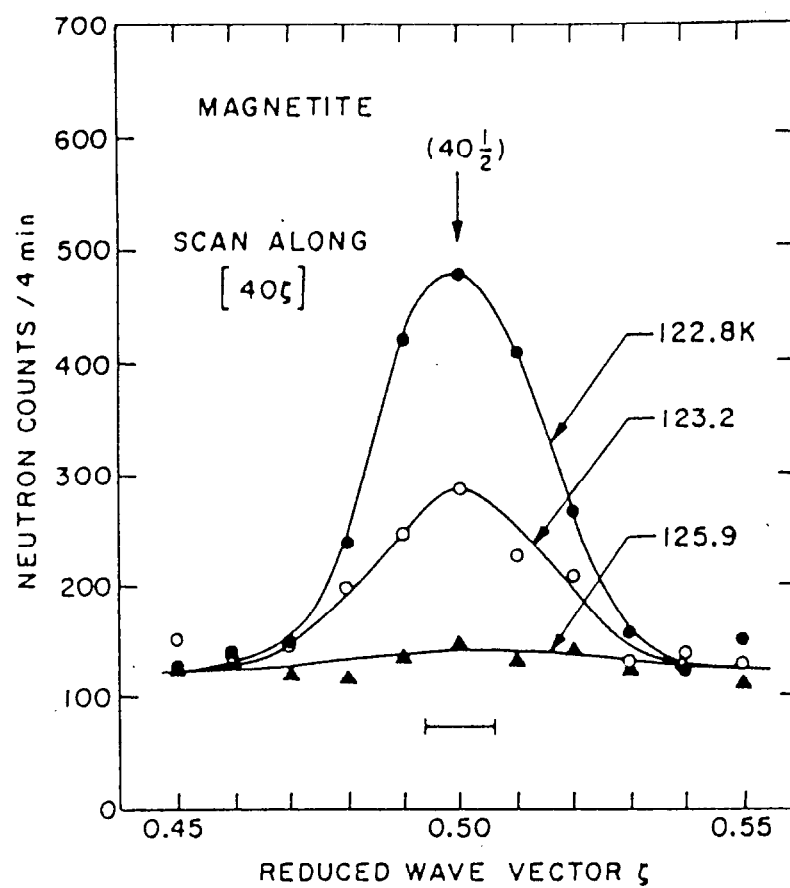


図 6-1 $40\frac{1}{2}$ 超格子反射の T_v 近傍における温度依存性¹⁸⁾.

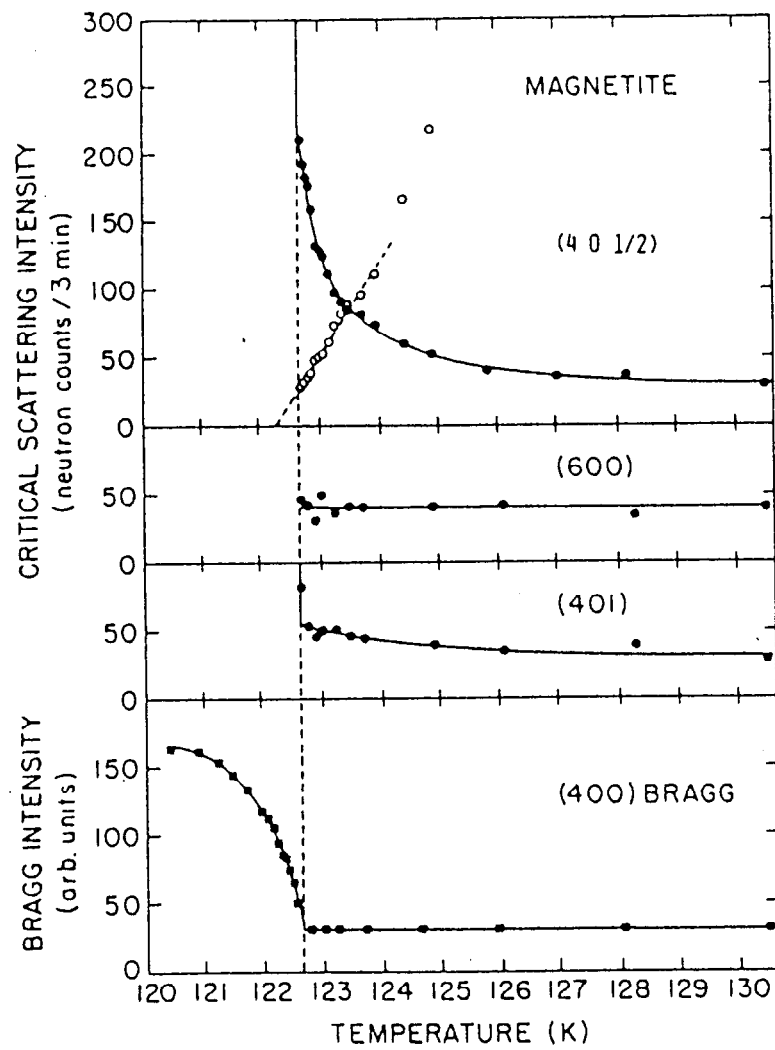


図 6-2

マグネタイトの臨界散乱と各反射の温度依存性¹⁸⁾.

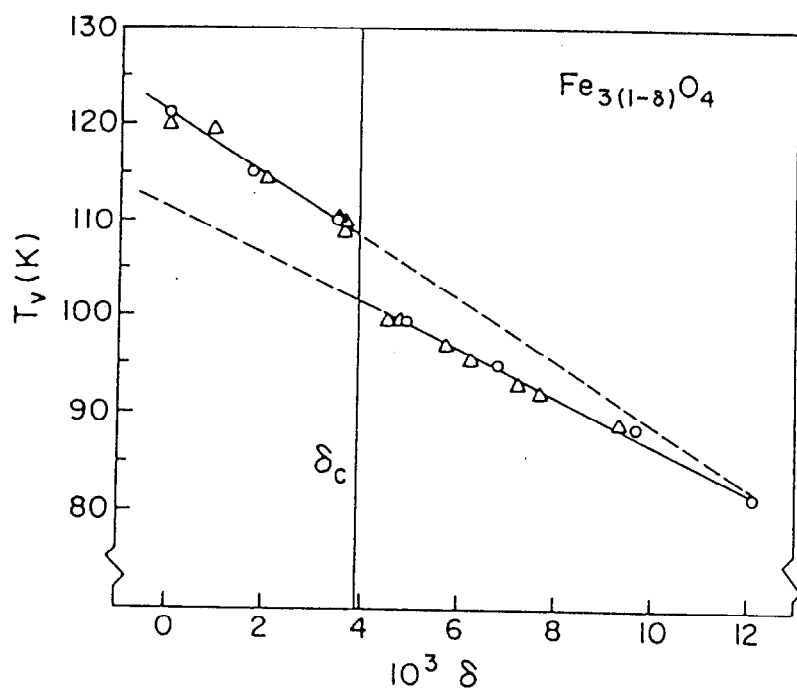
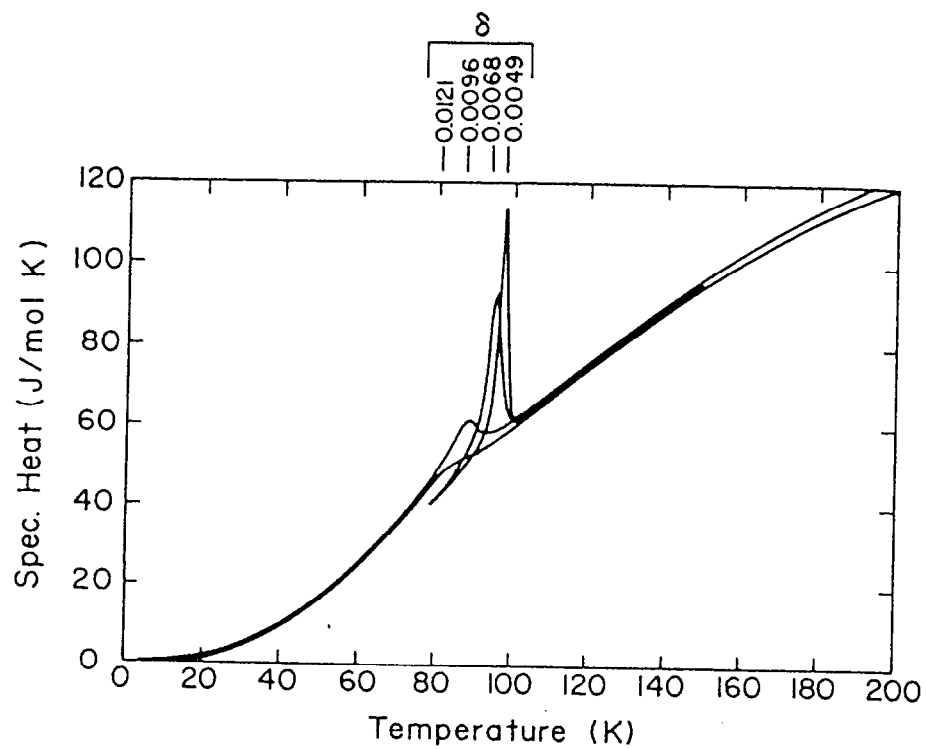


図 6-3 比熱および Verwey 転移点のマグネタイト不定比依存性.

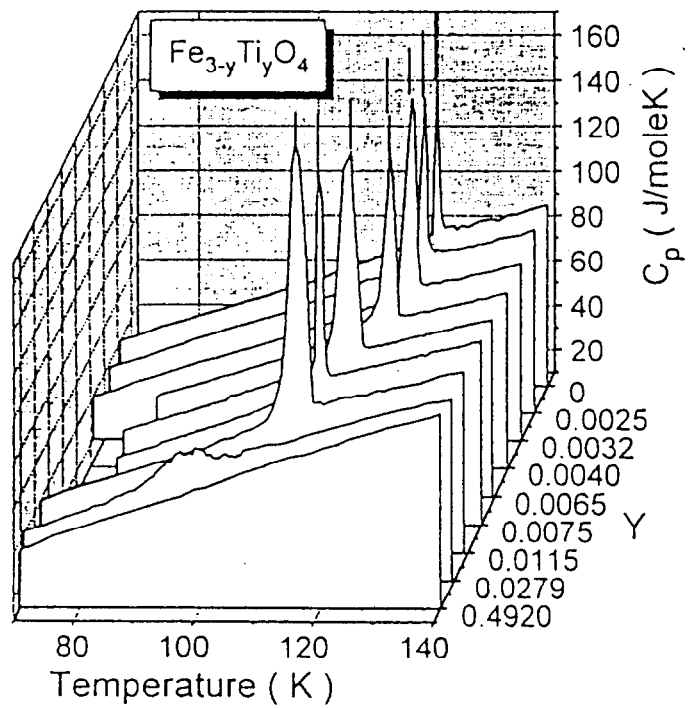
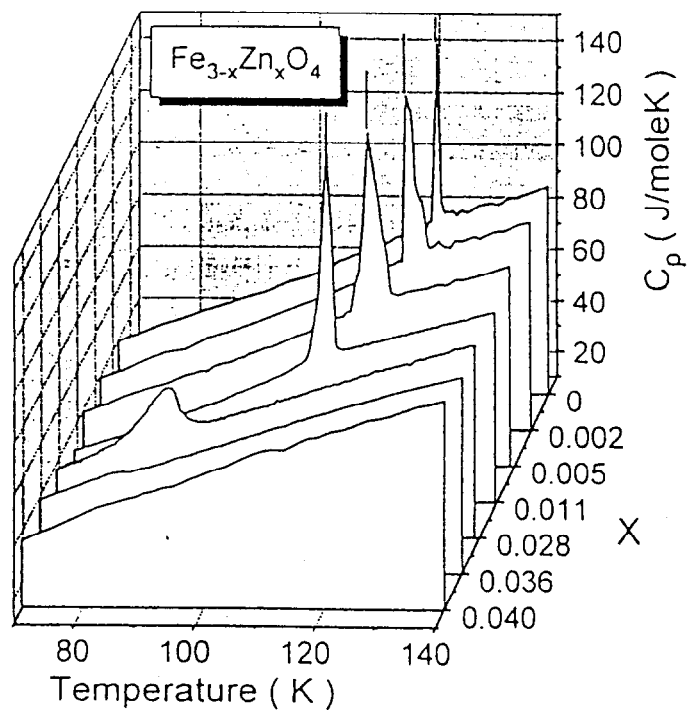


図 6-4

Verwey 転移点の Zn, Ti 濃度依存性²⁹⁾.

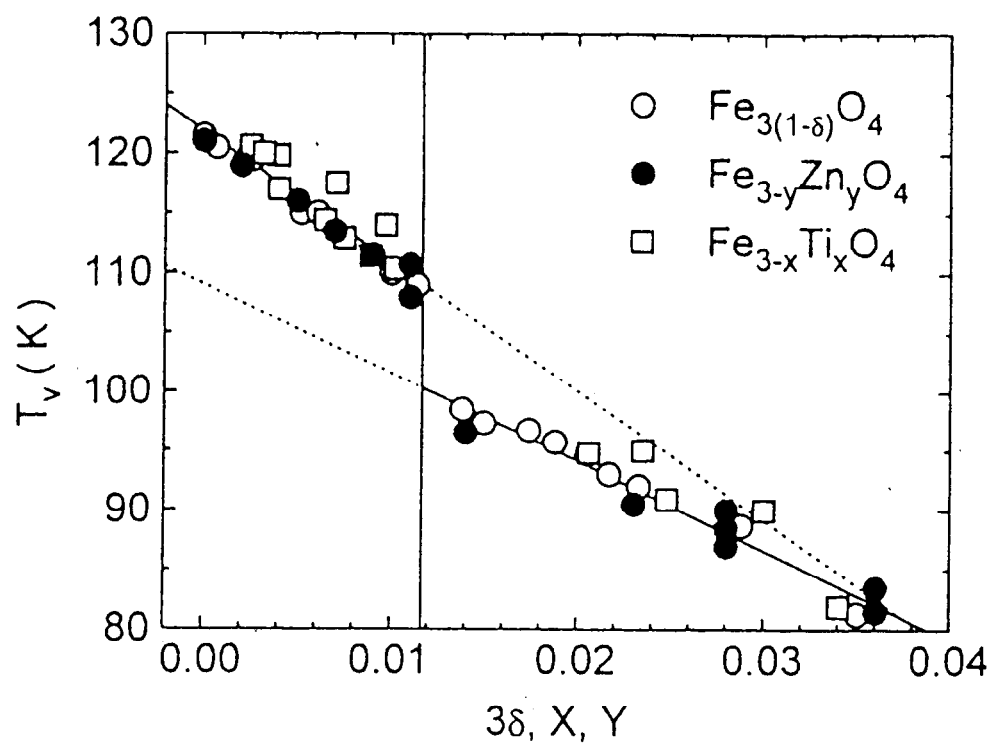


図 6-5 不定比組成と不純物による Verwey 転移温度の変化⁴¹⁾.

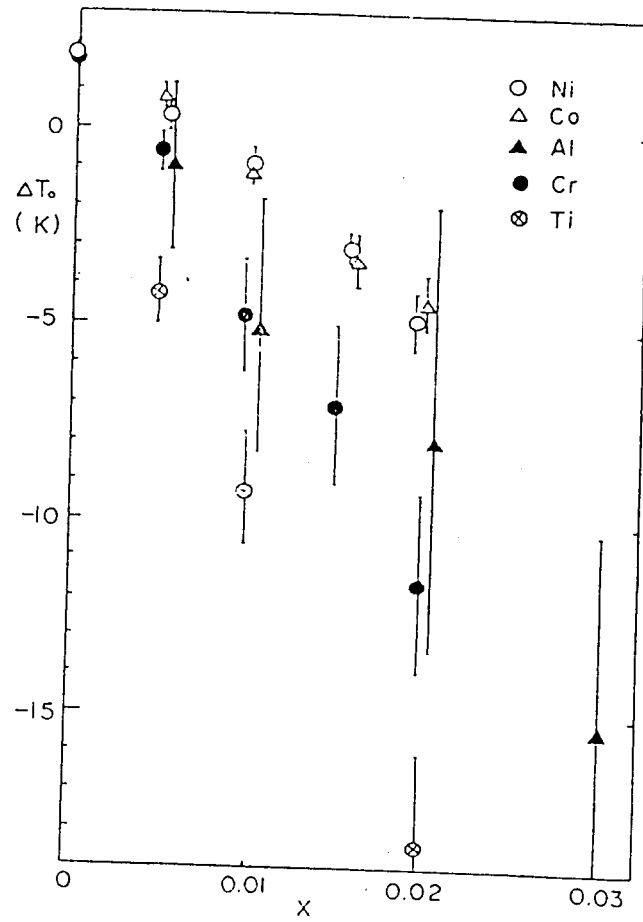


図 6-6

Verwey 転移温度の不純物と濃度依存性³²⁾.

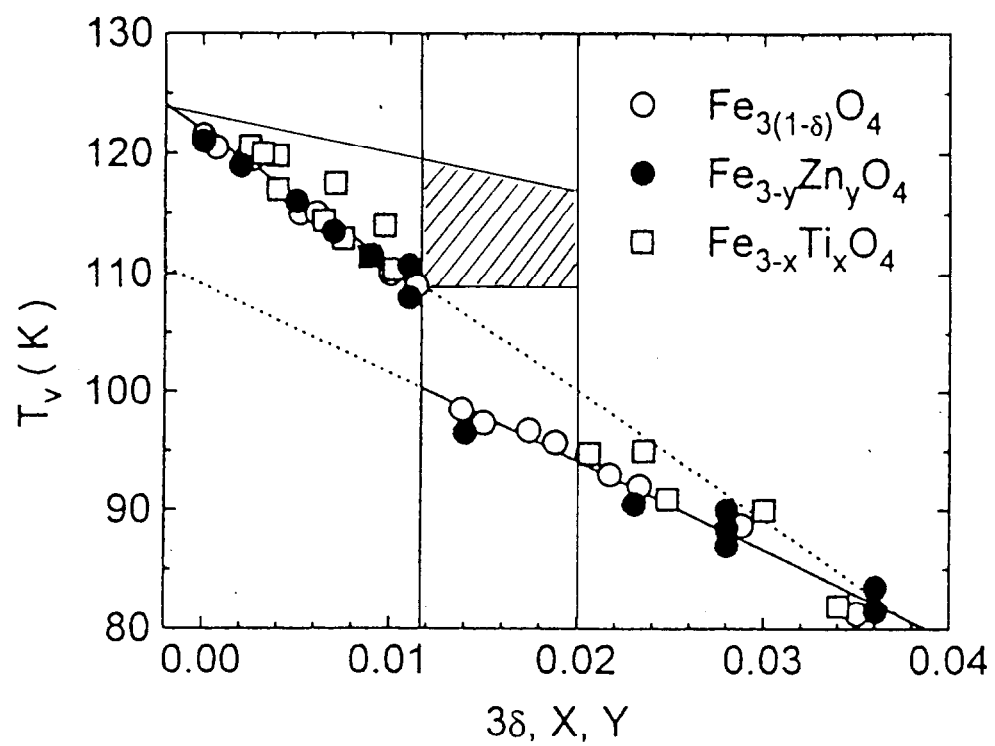


図 6-7 Ni 添加量による Verwey 転移温度の変化予想図.

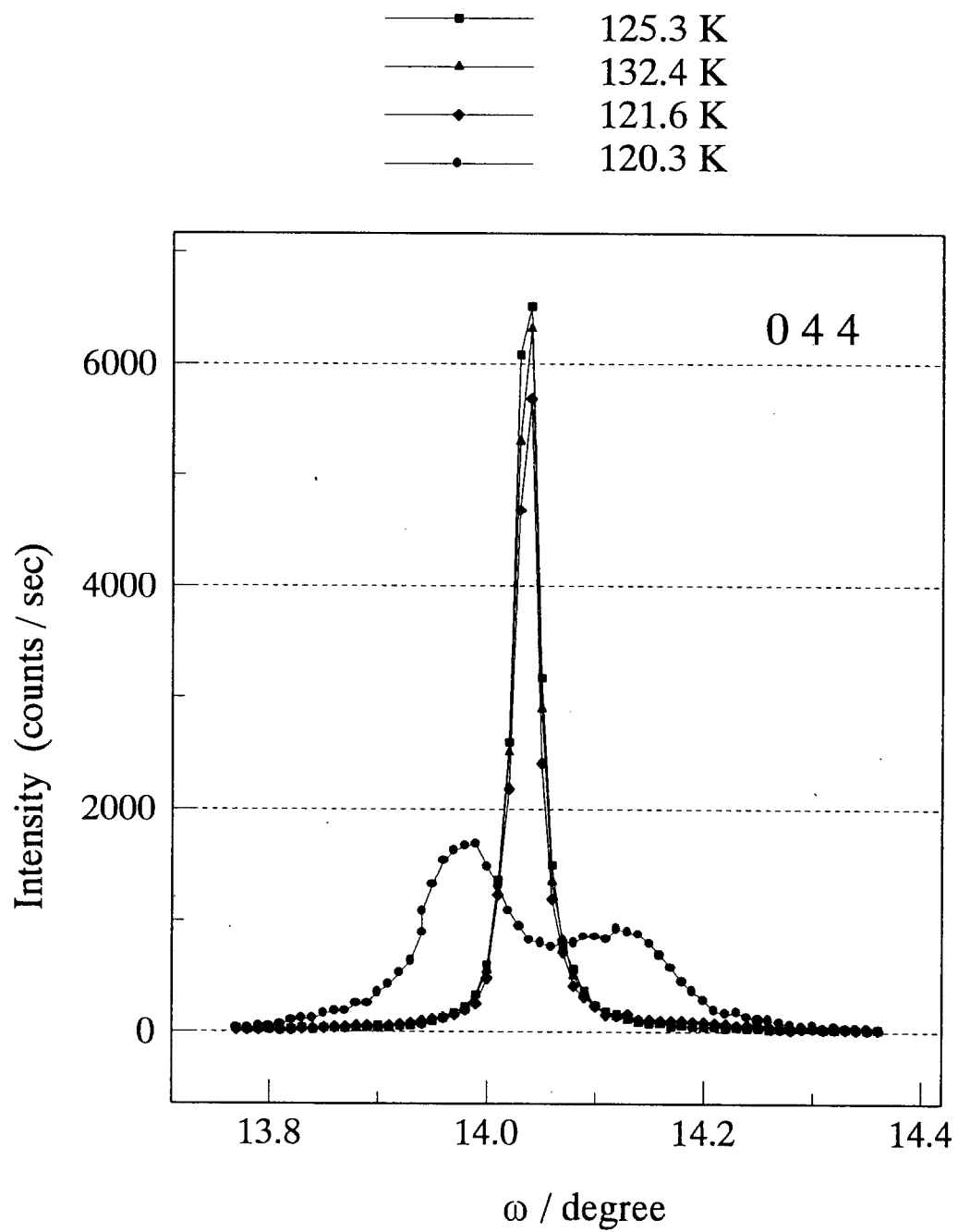


図 6-8 pure-Fe₃O₄ の 0 4 4 反射強度プロファイルの温度依存性.

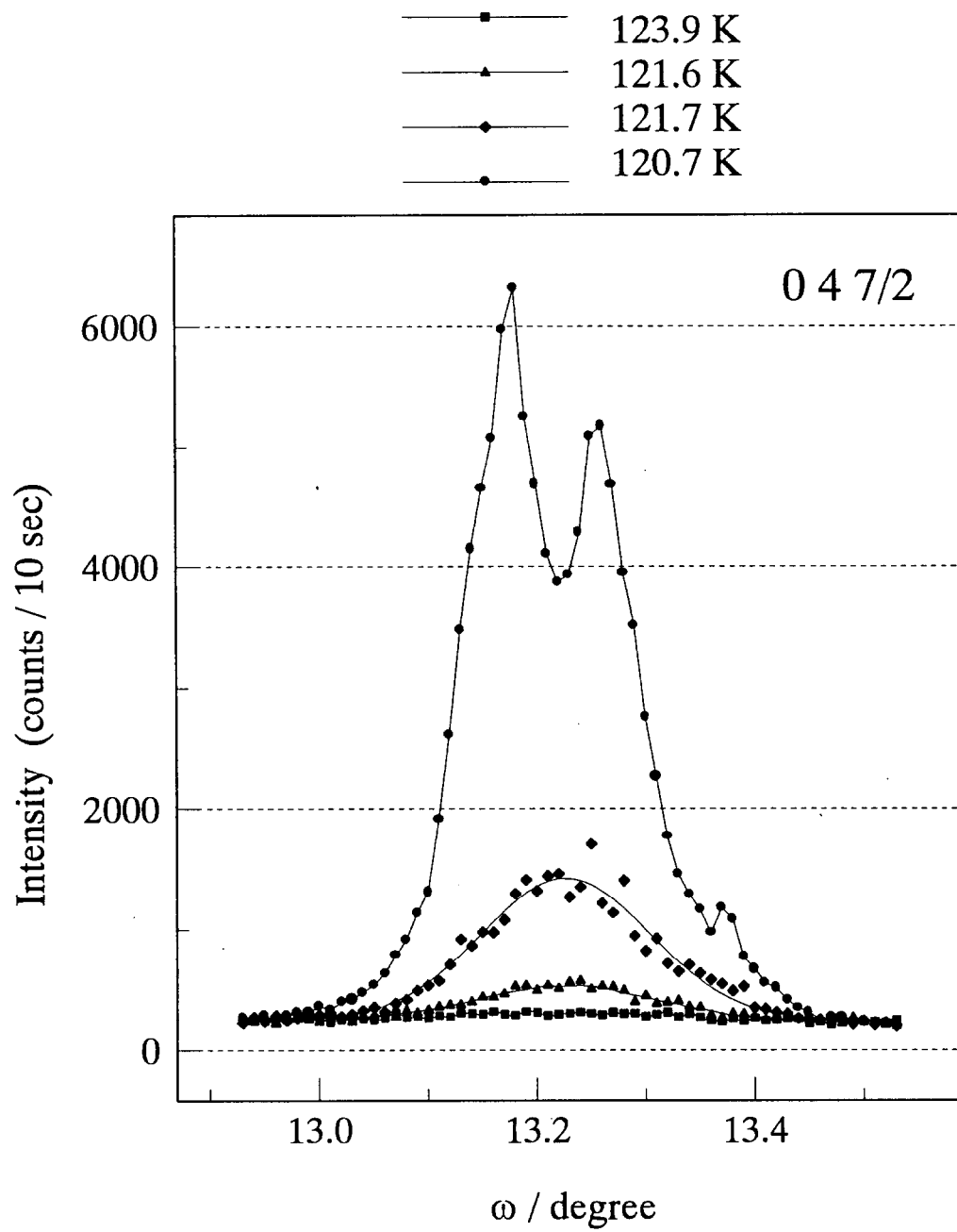


図 6-9

pure- Fe_3O_4 の 0 4 7/2 反射強度プロファイルの温度依存性.

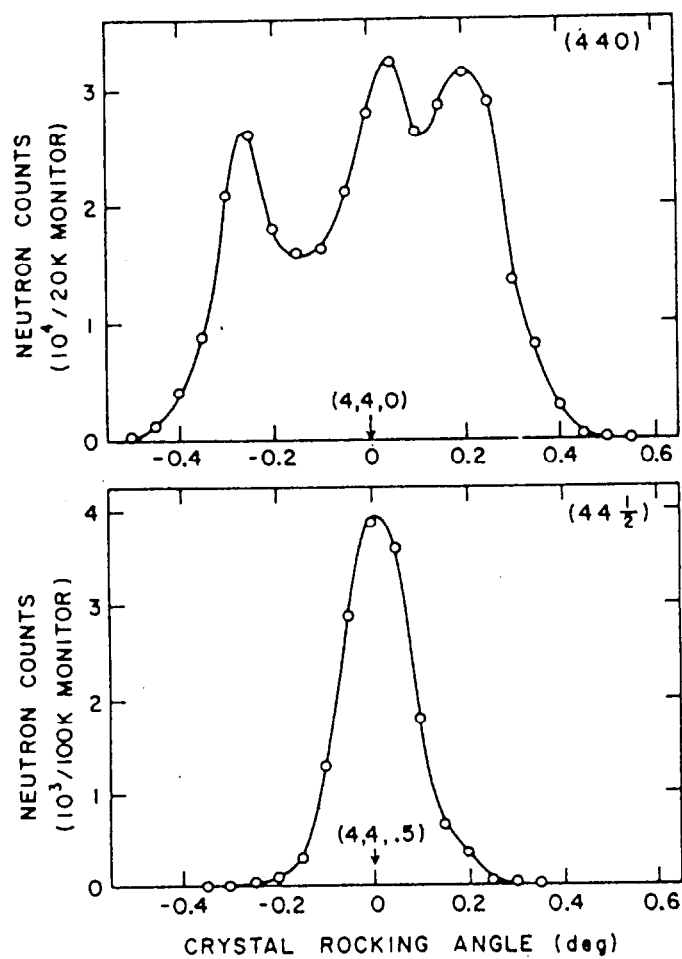


図 6-10 中性子回折実験から得られたマグネタイト低温相の 0 4 4 および 0 4 1/2 反射の回折強度プロファイル

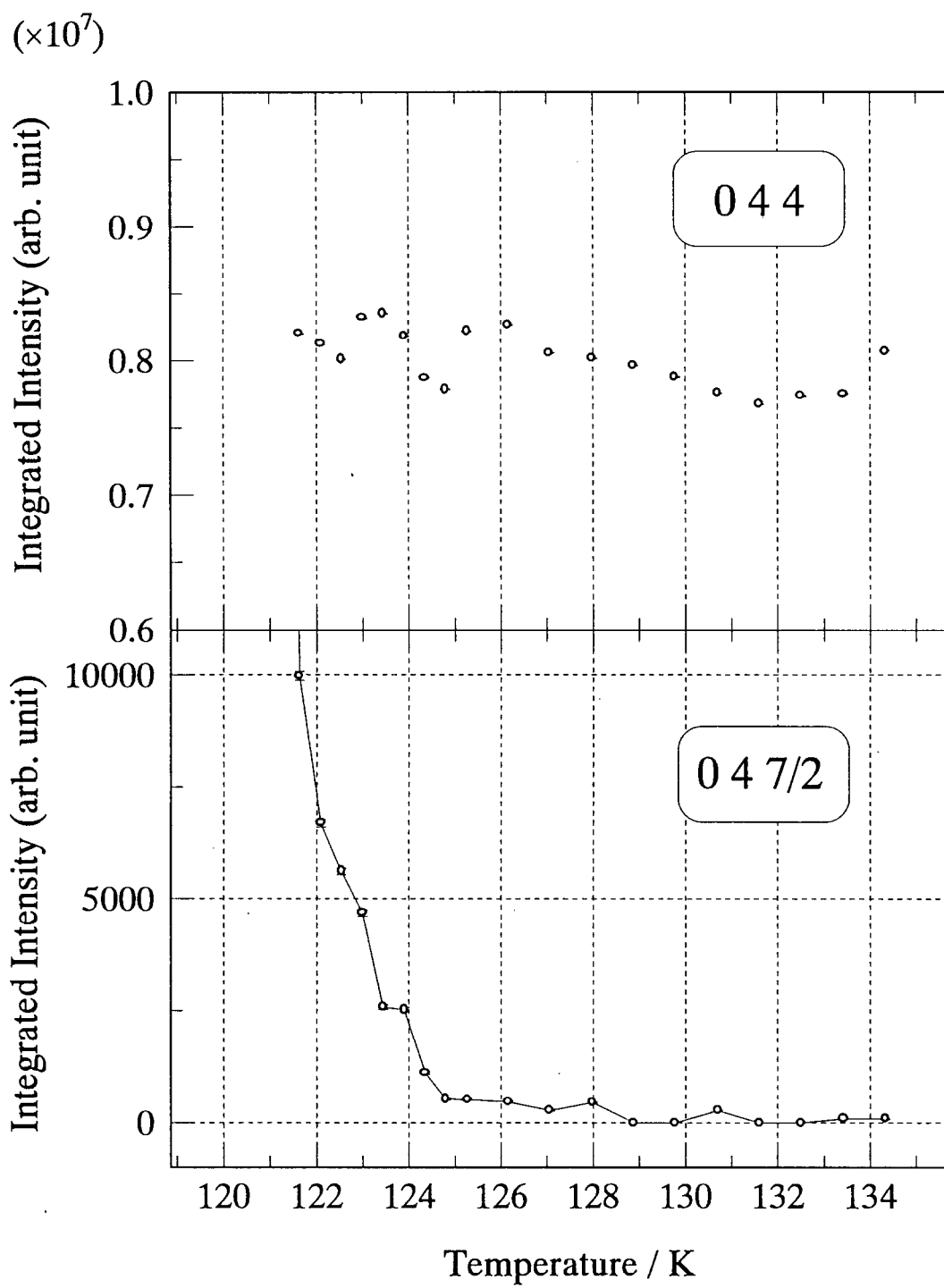


図 6-11 Pure-Fe₃O₄ の積分反射強度の温度依存性.

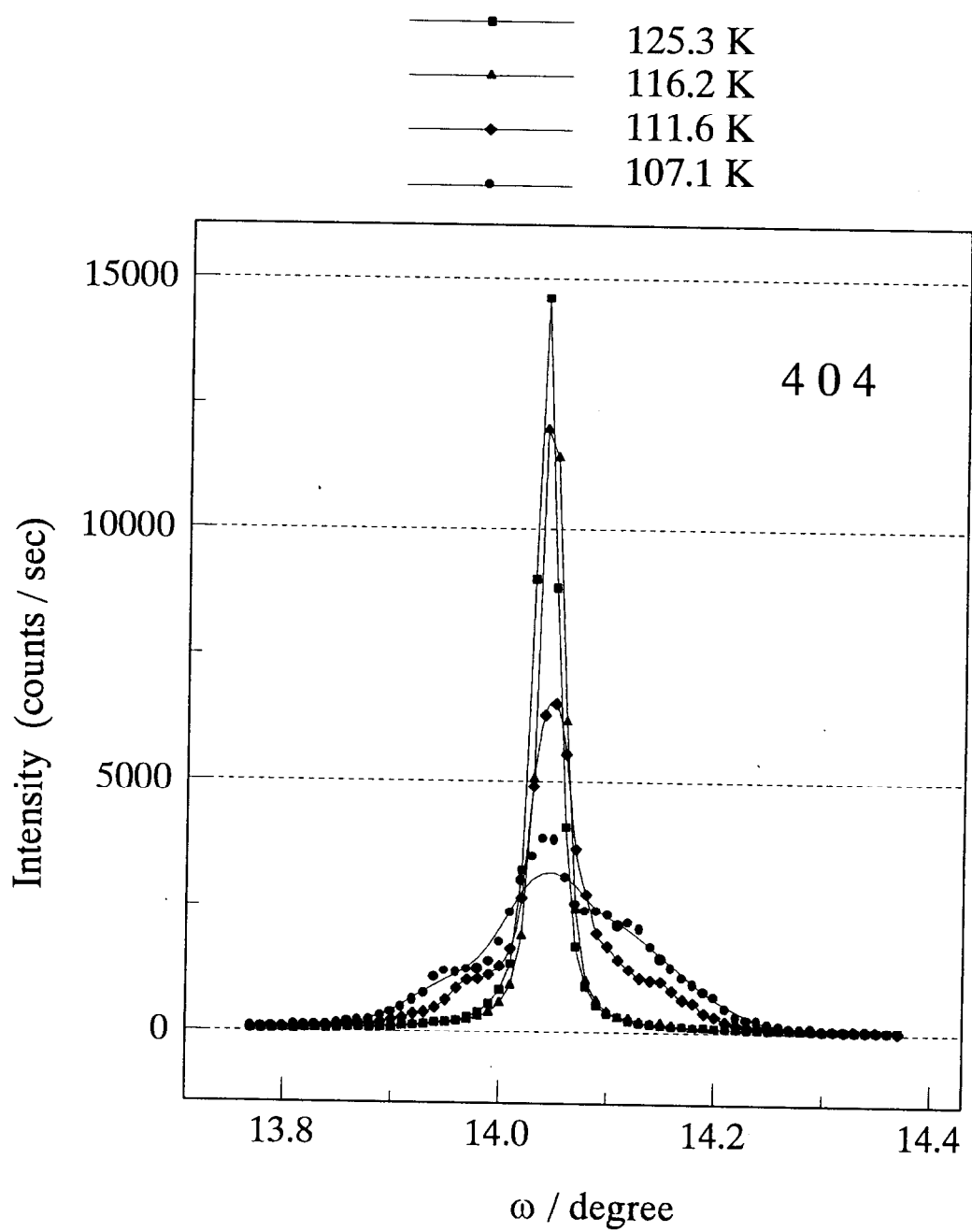


図 6-12 Ni#1 の 404 反射強度プロファイルの温度依存性.

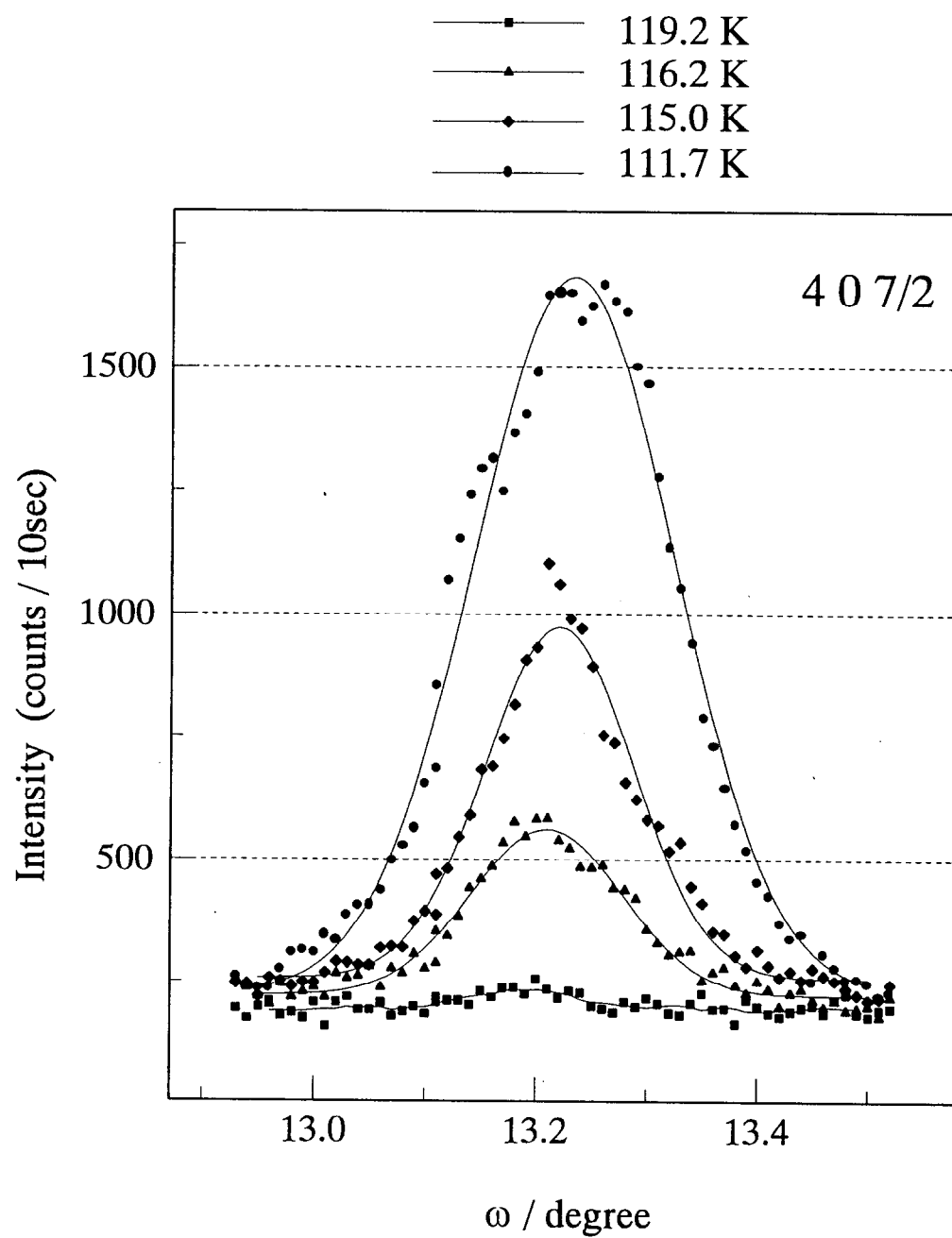


図 6-13 Ni#1 の 407/2 反射強度プロファイルの温度依存性.

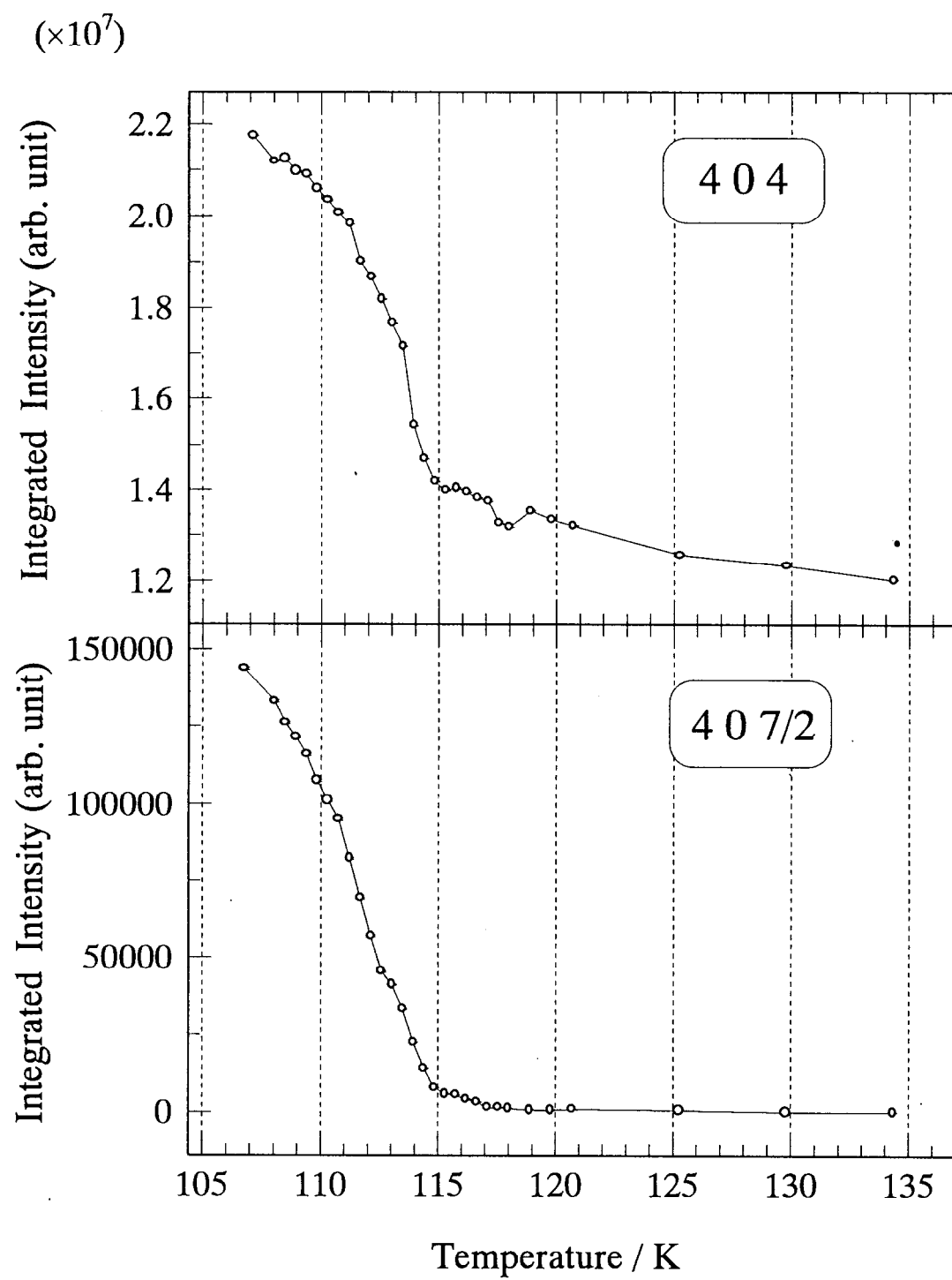


図 6-14

Ni#1 の積分反射強度の温度依存性.

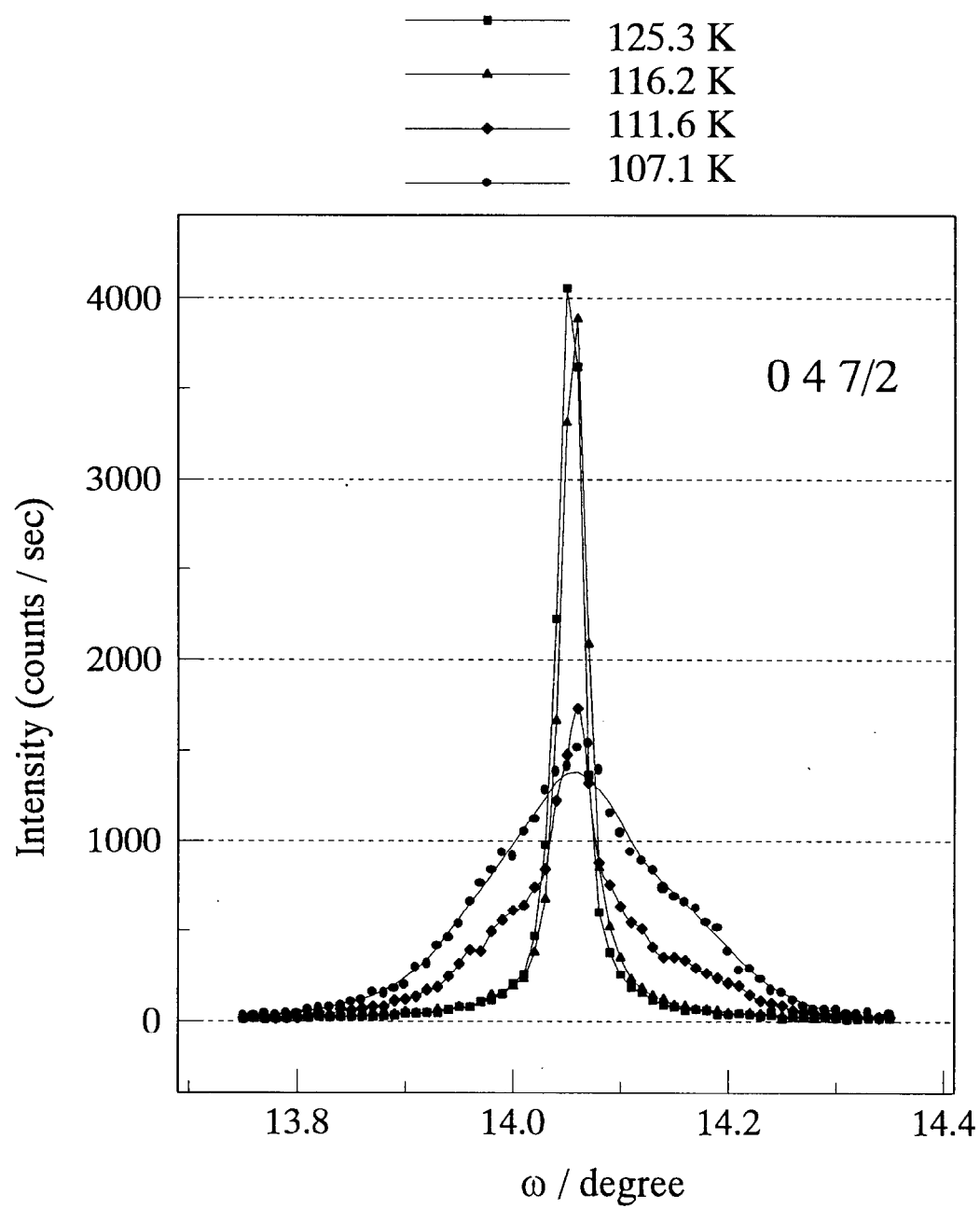


図 6-15 Ni#2 の 0 4 4 反射強度プロファイルの温度依存性.

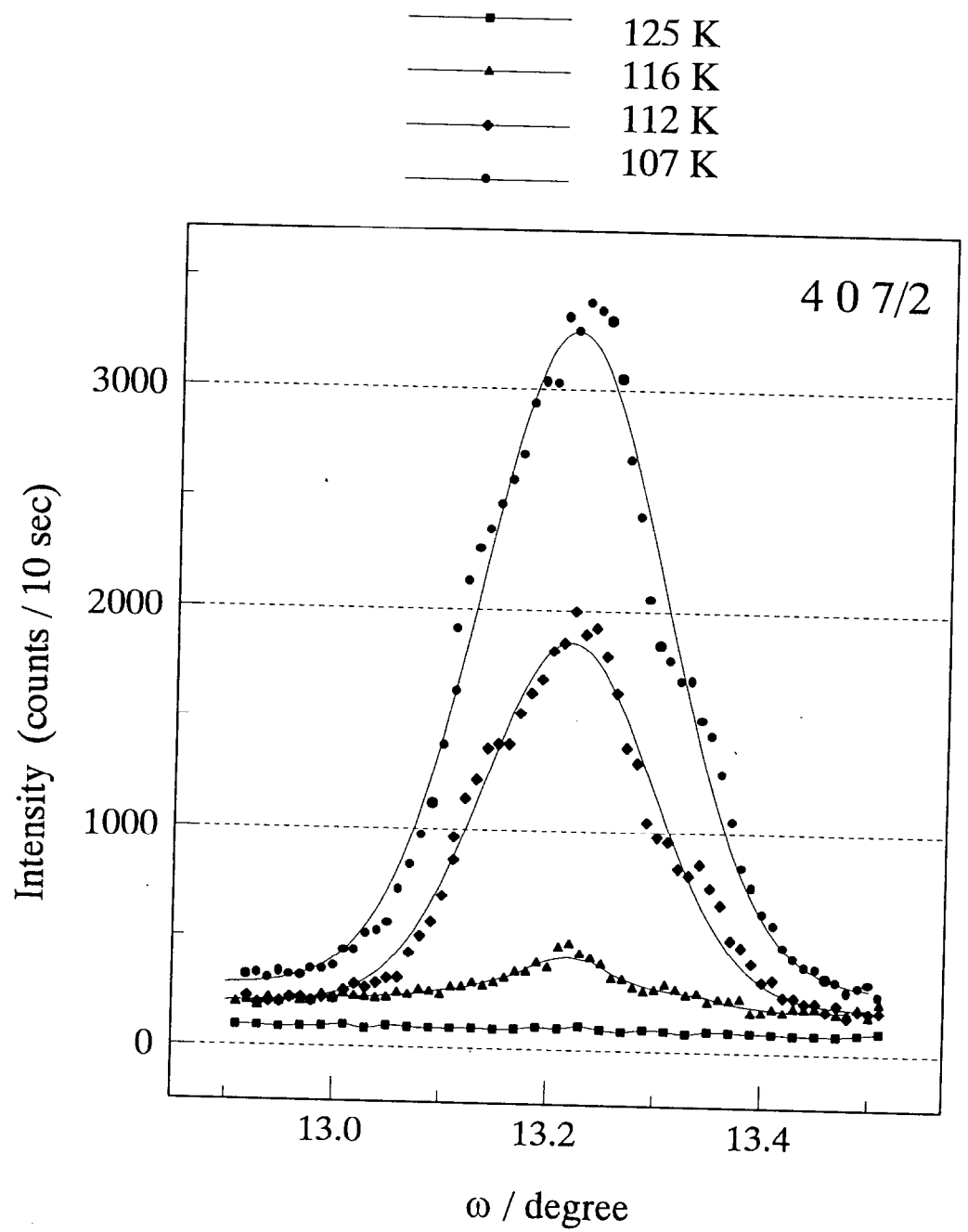


図 6-16 Ni#2 の $0\ 4\ 7/2$ 反射強度プロファイルの温度依存性.

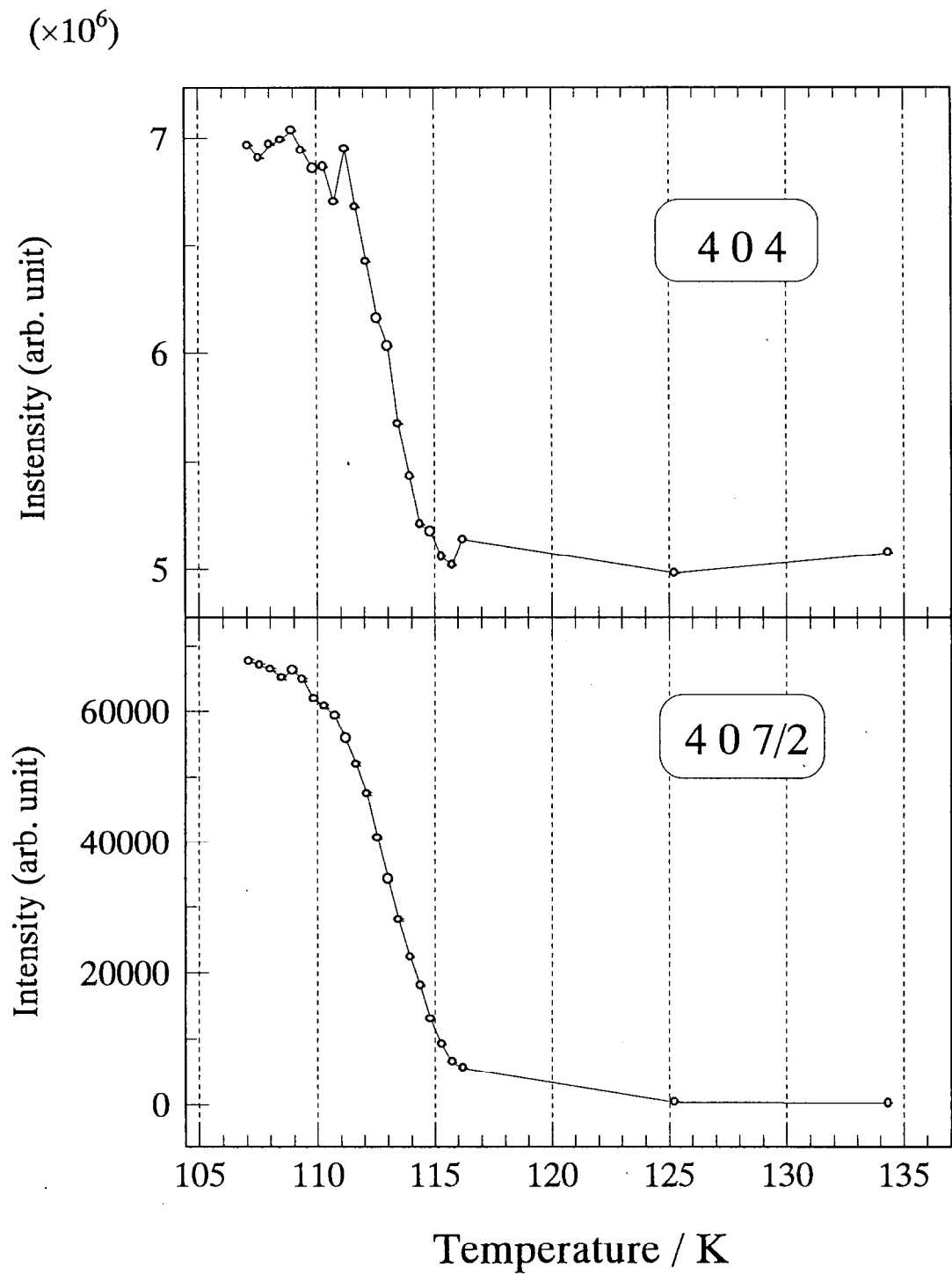


図 6-17

Ni#2 の積分反射強度の温度依存性.

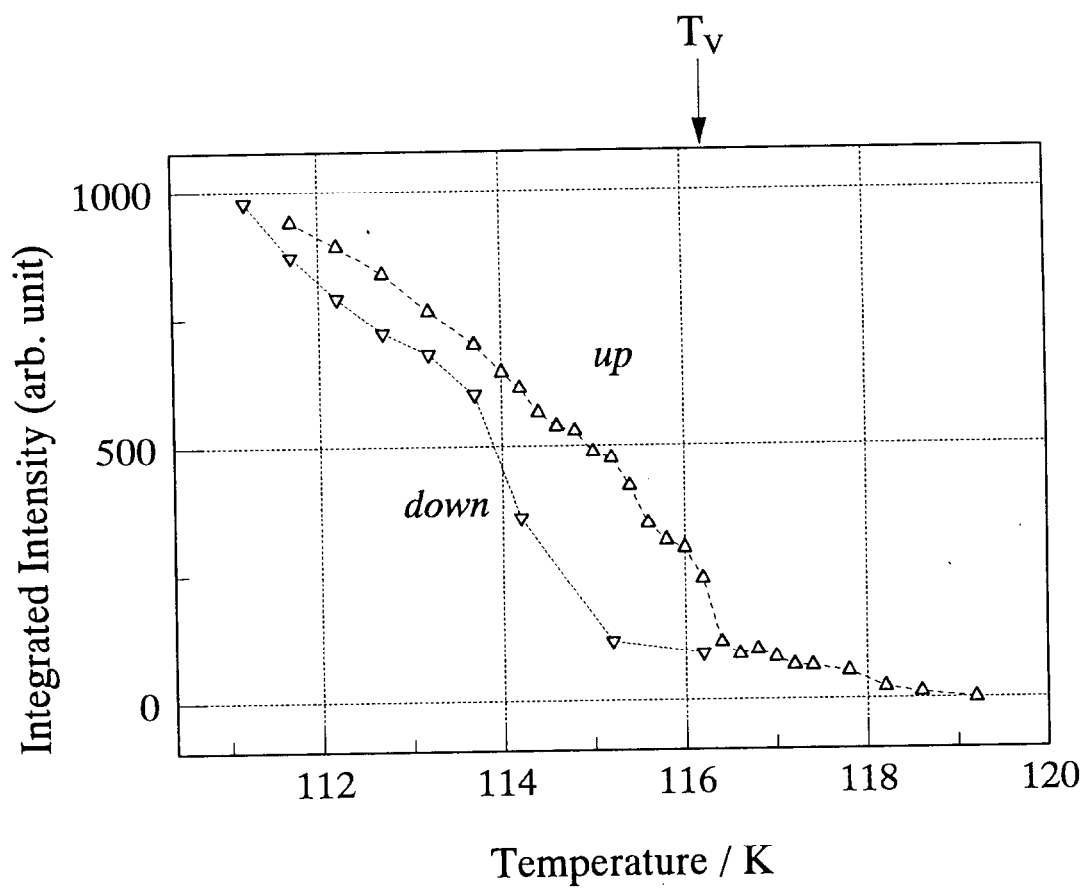


図 6-18

Ni#1 の超格子反射強度の温度可逆性.

第 7 章

低温単結晶構造解析と原子変位モデルの構築

7.1 概要

7.1.1 はじめに

1947 年に Verwey が Verwey order を提唱して以来、マグネタイト低温相の研究は X 線や中性子線回折実験を主な手段としてなされた。そして実験結果は Verwey のイオン配列から予想される orthorhombic の対称性を支持するものであった^{1,2)}。しかしながら、1968 年の Samelsen 等の中性子回折と Yamada 等の電子線回折により $h k l+1/2$ の超格子反射が発見されたことが発端となり、マグネタイト低温相の研究が再び活発に行われるようになった^{3,4)}。Samelsen 等は様々な超格子反射を測定し、指数が大きくなるに従いその強度が増すことを明らかにした。また、この超格子反射が出現する原因が $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ の電荷秩序によるものではなく、c 軸に垂直な面内での原子変位によって生じていると結論づけた³⁾。Yamada 等は、双晶領域のうち単相部分に電子線を当てて (1 0 0) 面および (1 1 0) 面からの電子線回折を 77 K にて行った。電子線回折でも中性子線回折と同様に、超格子反射の出現は原子変位が主な要因であると結論づけている⁴⁾。現在においても c 軸方向に 2 倍の周期性を持ち、電荷の規則配列ばかりでなく原子変位も超格子反射に寄与していると考えerことは統一の見解となっている。

低温相におけるマグネタイトの典型的な双晶構造について説明する⁵⁻⁷⁾。図 7-1 にマグネタイトの高温相と低温相との関係を結晶軸の取り方で示した。磁気異方性定数 K_1 が転移点直上付近で急激に正の値に変化することから、マグネタイトは転移点付近で $[0\ 0\ 1]$ に磁化容易軸をもつ⁶⁾。この軸を c 軸とすると低温相では c 軸が僅かに傾く(約 0.2°)。また a, b 軸ではそれらが混在した双晶を形成する。高温相の cubic では a, b, c 軸はすべて等しいためにどの軸が c 軸(磁化容易軸)になっても良い。その結果、磁場を掛けずに

低温相へと相転移させた場合、双晶の混入の仕方から結晶中には 6 通りの c 軸が存在することになる。この双晶を含んだ結晶からの X 線回折パターンは非常に複雑なものとなり、低温相の結晶構造解析を難しくしている。

7.1.2 T_v より高温側での原子変位

Samuelsen 等により超格子反射が観察されて以来、多くの研究者によりマグネタイト低温相への様々なアプローチが行われてきた。しかしながら、超格子反射は基本反射に比べ非常に弱く相転移でごく僅かにずれる程度である。また双晶による偽の反射の分離が難しいために解析や対称性を議論するには困難が付きまとった。このような背景から、基本的に pseudo-cubic の対称場を仮定して、その中でどのような原子変位が起こっているかの理解から研究がスタートした。そのような中、1975 年に Shapiro 等と Chiba 等が中性子線回折と電子線回折において T_v より高温側での散漫散乱を観察した^{8,9)}。散漫散乱は結晶中の構造の揺らぎ・乱れによって逆格子点の周囲に弱い強度分布を示す現象である。従って局所的な原子変位との関連づけに興味を持たれる。Yamada 等は Bragg 点の代わりに観察される中性子散漫散乱強度分布を、結晶中に含まれる不純物が周囲に与える格子ひずみと関連付けて説明した⁹⁻¹²⁾。そして、B サイト中の 4 つの Fe 原子と 4 つの酸素からなる構造単位内で、酸素が $[1\ 1\ 0]$ 方向に変位する Δ_g 格子振動モデルを仮定することで、散漫散乱強度分布を説明できると報告した。これを分子ポーラロンモデルと名づけている。図 7-2 に Δ_g 格子振動モードと分子ポーラロンモデルを示す。

最近 Shiratori 等は 125 K にて逆格子空間上のより広い領域で中性子散漫散乱強度分布を測定した¹³⁾。その結果からは、酸素ばかりでなく A,B 両サイトを含んだ変位モードを導き出している(図 7-3)。その変位は B サイト中の電子の遥動を伴った格子ひずみと考えられている。基本的な変位は a 軸- b 軸面内の $[1\ 1\ 0]$ 方向であり、酸素と B サイト中の Fe イオンの変位が反対方向となるようなモードの変位が示唆されている¹³⁾。

Toyoda 等は放射光 X 線異常分散法を用いた散漫散乱強度の観察に成功している^{14,15)}。Fe²⁺と Fe³⁺とで X 線散乱能に差をつけると、特徴的な散漫散乱強度分布が現れ、Huang 散乱としてイオンのひずみ場を解析した。その結果、B サイト中の Fe²⁺-Fe³⁺ が局所的にペアリングした揺動現象が生じており、そのイオンペアリングの方向が $[1\ 1\ 0]$ であることが分かった。

これらを総合すると, Verwey 転移点近傍では $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ と $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の結合距離に差が生まれ, 転移点では電荷秩序とともに格子の協同ゆがみが生じていると理解される。

7.1.3 低温相の対称性と変位モデル

T_V より高温側で価数揺動の研究がなされる一方で, 低温側ではマグネタイト低温相の対称性の研究が中性子, X 線, 電子線回折および電気磁気効果測定で行われた。Iizumi 等は, 105 K で磁場冷却したマグネタイト単結晶について, 中性子回折強度を測定した³⁾。基本反射, $h h l+1/2$ 反射, 消滅側を破る反射を系統的に測定し, 低温相が rhombohedral に近い monoclinic に属する可能性を示唆した⁷⁾。最終的には monoclinic の空間群 Cc を提案した²¹⁾。Yoshida 等は 84 K で X 線回折強度を測定している¹⁶⁾。双晶構造から得られた回折強度を二次元逆格子法にて分離し, 強度分布から低温相が monoclinic の空間群 Cc もしくは $C2/c$ であると判定した¹⁶⁾。Chiba 等は電子線回折により T_V より高温側の散漫散乱と T_V 直下の回折強度分布をイオン配列と関係づけて検討し, X4 モードのイオン配列が基になった tetragonal の空間群 $P4_2/c$ を提案している^{17,18)}。このように回折実験からは monoclinic かそれより高い対称性をもつという結論が導かれた。一方で, 1975 年には Rado により電気磁気効果が発見された¹⁹⁾。4.2 K での測定結果からは, マグネタイトの対称性が triclinic の $P1$ であると結論された¹⁹⁾。その後も Shiratori 等や Miyamoto 等の電気磁気効果の測定において, triclinic であるという結果が得られている^{6,19)}。

このようにマグネタイトに関する対称性が混沌としている中, Iizumi 等は磁場とアルミリングを用いた squeeze 法を採用し, 外場で結晶を抑えることで双晶の発現を抑制して, 10 K での中性子回折実験を行なった²¹⁾。反射強度分布の考察と結晶構造解析を行い, 低温相の変位モデルを得ている。そして高温相の 2 倍の周期を c 軸にとった場合, 上下の相は Δ_g の対称性を反映した逆位相をもつ変調構造でうまく説明できるとしている。しかしながら中性子回折実験の回折強度には双晶構造から生じた弱い反射強度が観察されており, 電子秩序分布を解く上で単相の結晶を用いた構造解析が必要であることを指摘している。

このような背景から, 本研究で得られた低温でも単結晶を保つ試料を用い, 低温相の X 線回折強度分布を測定し, 強度分布を解析する。そして低温相の対称性や変位モデルを構築することを目指す。Ni 添加マグネタイトでの回折強度測定を T_V 以下で行い, 強度分

布の解析と変位モデルとの強度比較をおこなった。合わせて電荷秩序に伴う変位モデル構築の可能性について検証した。

7.2 実験

7.2.1 マグネタイト低温相の単結晶回折強度測定

マグネタイト低温相の単結晶回折実験には、超格子反射強度測定に使用した Ni#1 ($\text{Ni}_{0.018}\text{Fe}_{2.982}\text{O}_4$) および Ni#2 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Fe}_{2.97}\text{O}_4$) の試料を用いた。Ni#1 は 107 K で、Ni#2 は 109 K で 3 次元 X 線回折強度を測定した。入射波長として、超格子反射測定時と同様の理由により $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ を選んだ。連続光から Si(1 1 1)モノクロメーターの散乱角を調節することねらった波長を得た。以下に各試料についての測定条件を示す。

Ni#1

高温相の反射指数で $-13/2 \leq h \leq 13/2$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 9$ の範囲を各指数 $1/2$ の刻みで $2\theta < 51^\circ$ までの 3983 反射を測定した。標準反射 5 9 5 反射を 50 反射おきに測定して、入射強度・試料の安定性の確認と蓄積電流値減少の補正に利用した。各反射の強度データは $\omega-2\theta$ ステップスキャンのプロファイルとして得られており、各プロファイルはスキャン幅 $\omega = 0.48^\circ$, ステップ数 24, 1 秒/step にて測定した。得られた反射プロファイルに対し Lorentz 因子の補正を行い、積分強度を求め、結晶構造因子を得た。

Ni#2

高温相の反射指数で $-6 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 9$ の範囲を $1/2$ の刻みで $2\theta < 46.2^\circ$ までの 3829 反射を測定した。標準反射 5 9 5 反射を 100 反射おきに測定した。各反射のプロファイル強度データは、 $\omega-2\theta$ ステップスキャン、スキャン幅 $\omega = 0.48^\circ$, ステップ数 24, 1 秒/step にて測定した。得られた反射プロファイルに対し Lorentz 因子の補正を行い、積分強度を求め、結晶構造因子を得た。

7.3 結果と考察

7.3.1 マグネタイト低温相のオリエンテーションマトリックスの導出。

相転移にともない起こり得るであろう結晶格子の変化を、反射ピークのピークセンタリング

角度を用いてオリエンテーションマトリックスを算出することから観察した。オリエンテーションマトリックスの算出には 14 反射を用い最小二乗法で最適化した。高温相 cubic の指数で計算したところ、格子定数 a, b, c には大きな変化が見られなかったが、 α, β, γ のうちの一軸が 90° から 0.13° ずれているのを検出した。そこでこの角度を含む平面内で 45° 回転するマトリックス変換を行い再度オリエンテーションマトリックスを計算した。その結果、3 つの軸角 α, β, γ がすべて 90° になった。この結果から Ni 添加マグネタイトの結晶系は orthorhombic であると考えられる。これをマグネタイトの低温相変態と比較してみる。図 7-1 と比較した場合 c 軸の傾き (0.2°) が抑えられた場合、原子の変位方向は a - b 面内の $[1 \bar{1} 0]$ 方向となるため orthorhombic への相転移は原子変位を用いて説明できる。 c 軸が傾くことなく a - b 軸の双晶が形成されたと仮定した場合、 $4\ 4\ 0$ 反射のピークプロファイルは分裂するはずである。放射光 X 線の分解能があれば、 0.2° は分離可能であるが、本実験結果にはプロファイルの分離は観測されなかった。以上をまとめると、 a - b 面内の原子変位の寄与のみにより orthorhombic の対称性を持つ相に相転移しているものと考えられる。

7.3.2 反射強度分布

X 線反射強度の有無の判定には、強度プロファイルから得られた結晶構造因子 F_{obs} がその標準偏差 σ_F の 10 倍以上あることを目安にした。得られた強度データに対して、以下の 3 つのグループに分けてそれぞれの反射強度の評価を行った。

(1)基本反射：高温相の空間群 $Fd\bar{3}m$ から得られる反射。

すべての反射においてピーク強度の増減はあるものの消滅は認められなかった。ピークプロファイルに関してもスプリットは観察されなかった。これらの反射は Ni#1, Ni#2 ともに同様の傾向を示した。

(2)非整数次反射： $1/2$ を含む反射。

図 7-4(a) に Ni#1 の $h\ 0\ l+1/2$ タイプの反射強度分布結果を示す。比較のため図 7-4(b)に中性子回折実験から得られた各超格子反射の強度分布を合わせて示す。Fujii 等は、超格子反射の臨界散乱強度分布を Δ_0 モードの変位モデルから計算した強度分布と系統的に比較している²²⁾。図 7-4 で強度の絶対値には違いがあるものの、 h の指数の変化による強度の強弱が X 線と中性子線とで非常に調和的であることが分かる。絶

対値の違いは X 線の散乱能と中性子線の散乱能の差異で説明できる。また本実験では、 $h\ 0\ l+1/2$ 以外に $h+1/2\ 0\ l$ や $0\ k+1/2\ l$ などの反射にも強度が現れた。この点については、後で詳述する。

(3)混合指数反射：高温相の空間群 $Fd\bar{3}m$ では消滅則により現れない反射。

Yoshida 等は h, k, l が奇数の $0\ 0\ l$ 反射, $h\ h\ 0$ 反射や $h\ k\ 0$ 反射を低温相の X 線回折実験から得ている¹⁶⁾。本実験においても $0\ 0\ l$ タイプでは $0\ 0\ 3$ や $0\ 0\ 5$ 反射, $h\ h\ 0$ タイプで $1\ 1\ 0$ 反射, $h\ k\ 0$ タイプでは $1\ 2\ 0, 2\ 3\ 0, 1\ 5\ 0, 1\ 8\ 0$ や $4\ 7\ 0$ 反射にピークプロファイル(X 線強度)を得ている。

3 つのグループの強度分布は既往の研究から得られたものとはほぼ調和的な結果が得られた。しかしながら本実験では c^* 軸方向以外にも弱い非整数次の反射を観察している。 $4\ 4\ 0$ 逆格子点近傍を例にとると $4\ 4\ 1/2$ のピーク強度に対して $4\ 4+1/2\ 0$ が 20 % 程度, $4+1/2\ 4\ 0$ が 60 % 程度のピーク強度を持っていた。これらの強度の存在は、低温相の c 軸が a, b 軸方向にも混在している可能性を示している。低温相のピークプロファイルではピークの分裂を生じないにもかかわらず、このような c 軸の混在を示す結果が得られる理由を以下に考察する。

磁性体であるフェライトは自発磁化をもっている。これらの自発磁化が一方向に揃うとエネルギー的に高くなるために、通常は磁区構造を形成してエネルギー的に安定になろうとする。これは B サイト中でのスピンの方向が異なることを示しており、この状態で転移点以下に保持された場合、同一の ordering 機構であっても磁区ごとに秩序化と変位方向が決定される。よって c 軸以外に $1/2$ の指数を持つ反射は、異なった磁区構造から生じた反射である可能性が高い。第 6 章で得られたように、Ni 添加マグネタイトの相転移は温度に対して可逆的である。従って、双晶により結晶が破壊されるものとは異なり、磁区の制御でこの種の反射の出現は容易に抑制できるものと思われる。本研究では以下のように対処しデータ解析を行った。

非整数次の反射強度には磁区による重なりが生じないことから a, b 軸に現れた非整数次の反射強度を c 軸に投影して加えることで解析に用いた。Iizumi 等は磁場をかけた結晶では $4\ 4\ 1/2$ 反射に強度は存在せず、 $-4\ 4\ 1/2$ 反射のみ強度をもつと報告している²¹⁾。本実験ではこれらの反射には反射強度差がほとんど観察されなかった。Yoshida 等は磁場をかけた双晶結晶の X 線回折実験でも Iizumi 等と同様の結果が得られることを報告している¹⁶⁾。このことから本実験データには結晶中の $-c$ 軸と c 軸の両方の強度が平均して混

在しているものと思われる。よって非整数次反射に対しては $1/4$ 逆空間上に投影して解析に供した。一方、基本反射での平均構造からずれる影響はごくわずかであると考えられるため、特に補正を施さなかった。混合指数反射は磁区による強度の重なりが生じるために、必要に応じて解析に用いることとした。

7.3.3 低温相の対称

7.3.1 の結晶系と 7.3.2 から得られた 3 次元反射強度分布から、低温相 a , b 軸の大きさを $\sqrt{2}a$ ととるのが妥当である。この格子を用いてそれぞれの反射の指数付けを行い、消滅則から可能な空間群を導出した。今回得られた反射の消滅則を表 7-1 に示す。最終的に可能な空間群は $Cmc2_1$ または $Cmcm$ となった。Sumelsen 等は天然結晶と合成結晶の超格子反射の測定を行い c 軸を高温相 cubic の 2 倍にした orthorhombic と仮定して空間群 $Cmm2$ であることを示している³⁾。また Iizumi 等は中性子回折実験の結果から図 7-5 のような空間群の可能性を示している²¹⁾。この中で、極性をもつ orthorhombic には空間群 $Cmc2_1$ がある。よって Iizumi 等の結果を踏まえて低温相の対称性について考察していく。高温相 cubic の空間群 $Fd\bar{3}m$ からは、反射の指数に関し以下の 2 つの特徴が得られる。

- i. F 格子から, $hkl : h = k = l = \text{odd or even}$ の消滅則が得られる。
- ii. ダイヤモンド映進から, $hk0 : h + k = 4n$ の消滅則が得られる。
つまり, $hk0 : h + k = 4n + 2$ の反射は高温相においては現れない。

低温相では 2 倍の周期構造を示す超格子反射が観察される。よって c 軸は 2 倍の周期となる。また fcc の対称性も消失する。基本ベクトルを c 軸に沿って 45° 回転させる必要が生じる。つまり低温相での a , b 軸は $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 方向になる。次に混合指数の反射強度分布から、ダイヤモンド映進が消失し c 映進が現れる。ここで a , b 軸の大きさは混合指数の反射を考慮すると $\sqrt{2}a$ となる。Iizumi 等は c 軸の傾きを考慮して空間群 Cc を提案している。しかし、Laue 対称での mmm からのずれがほとんどないため、orthorhombic としての取り扱いが現実的であると言及している。以上のことは、本実験で得られた結果からも支持されている。ただ実験結果が完全な単一磁区からの反射データ

ではないため、厳密な空間群は慎重に決定されるべきと考えている。

7.3.4 低温相についての原子変位モデルの構築

中性子回折実験からは Δ_g モードの原子変位モデルが提案されている。図 7-6 に空間群 $Pmc2_1$ としたマグネタイト低温相の原子変位のモデルを示す。高温相のユニットの 2 倍を c 軸方向に積み上げた場合、その上下で変位方向が反対である変調構造となる。この原子変位モデルと本実験結果を比較するために、 Δ_g モード変位モデルを用いて結晶構造因子を計算した。図 7-7, 7-8 にそれぞれ $h\ 0\ l+1/2$, $-h\ h\ l+1/2$ タイプの構造因子のモデル計算(実線)を、本実験で得られた超格子反射の観測値(黒丸)と合わせて示す。 $h\ 0\ l+1/2$, $-h\ h\ l+1/2$ タイプともにモデル計算と実測値で非常に良い一致が見られることが分かった。X 線結晶構造因子計算から Δ_g モード変位モデルを支持する結果が得られ、図 7-4 に示した中性子回折実験の結果と X 線の結果とが調和的であることから、低温相での原子変位について一つの結論が得られたと思う。

中性子回折とは異なり、X 線回折では鉄イオンによる反射強度への寄与が大きいと期待される。このため、X 線で得られた超格子反射強度データを用いて、鉄イオンの原子変位に重点をおいた原子変位モデルの再構築を行った。変位モデルを考えるユニットは高温相の a を用いて、 $a \times a \times 2a$ と簡略化した。このユニットを用いた理由は以下のとおりである。Samelsen 等が低温相では $0\ 0\ l+1/2$ 反射が現れないことを報告しており、その後の中性子、X 線回折実験からもこれを指示する結果が得られている。この場合、原子変位は x - y 平面内となり、Iizumi 等の行った $[1\ 1\ 0]$ 方向のみの変位よりも自由度を大きく取る必要がある。また基本反射の逆格子ベクトルから $[0\ 0\ \pm 1/2]^*$ の方向の超格子反射、混合指数反射の回折強度が非常に弱い、 x - y 平面上を cubic の対称性を用いて考えた方が理解し易いと思われるからである。精密化の初期値として、中性子回折実験より求められた鉄イオン及び酸素イオン座標と温度因子を用いた。鉄イオンの座標パラメーターには単位格子の上部 ($z \geq 1/2$) と下部 ($z < 1/2$) との間に反平行の変位の束縛条件をつけた。これは格子振動モードの逆位相シフトに対応する。酸素イオンの座標を固定して、鉄イオンの x , y 座標のみの最適化を行った。精密化後の各座標を表 7-2 に、また各原子変位方向を図 7-9 に示す。精密化の最終サイクルでの R 因子は 15 % であったが、超格子反射の解析としては妥当な値とみなせる。これらのモデルの変位成分についてみていく。

基本的には Δ_5 モード変位を踏襲しているが、特徴的なことに $[1\bar{1}0]$ 変位ばかりでなく $[110]$ 変位も寄与していることがわかった。特に Δ_5 モードでは変位量の少ない $z = 1/8$ において、 $[1\bar{1}0]$ よりむしろ $[110]$ 変位がより支配的である。またマグネタイト高温相の A サイトに相当する鉄イオンの分布についてみると、 Δ_5 モードをはじめその他のモードでもあまり大きな変化はみられず、超格子反射そのものへの寄与が少ないことが分かった。以上の結果をまとめると、X 線回折で得られた超格子反射の強度分布は Δ_5 モードの変位を基本としたモデルで良く説明できると結論される。また以後の低温相構造のモデル構築では、 Δ_5 モード変位モデルとほぼ等しい変位を持つ本研究から得られた対角変位モデルを用いて解析する。

7.4 まとめ

Ni 添加マグネタイト低温相の回折強度分布の測定から、低温相での格子変化、消滅則等を調べた結果、*orthorhombic* の対称性で近似できることが分かった。得られた超格子反射の X 線回折強度分布を中性子回折実験の結果と比較し、種々の変位モデルでの結晶構造因子を計算した結果、鉄イオンが強調される X 線回折実験においても、 Δ_5 モード変位が重要な変位であることが確認された。

参考文献

- 1) S. C. Abrahams and B. A. Calhoun : *Acta. Cryst.* 6 (1953) 105.
- 2) W. C. Hamilton : *Phys. Rev.* 110 (1958) 1050.
- 3) E. J. Samuelsen, E. J. Bleeker, L. Dobrzynski and T. Riste : *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1114.
- 4) T. Yamada, K. Suzuki and S. Chikazumi : *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968) 172.
- 5) M. Iizumi, G. Shirane : *Solid State Commun.* 17 (1975) 433.
- 6) Y. Miyamoto and S. Chikazumi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 2040.
- 7) 宮本芳子 : *固体物理* 26 (1991) 211.
- 8) S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane : *Phys. Rev.* B14 (1976) 200.
- 9) K. Chiba, K. Suzuki and S. Chikazumi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 (1975) 839.
- 10) Y. Yamada, M. Mori, Y. Noda and M. Iizumi : *Solid State Commun.* 32 (1979) 827.
- 11) Y. Yamada : *Philo. Mag.* B42 (1980) 377.
- 12) Y. Yamada, N. Wakabayashi and R. M. Nicklow : *Phys. Rev.* B21 (1980) 4642.
- 13) K. Shiratori, Y. Ishii, Y. Morii, S. Funahashi, S. Todo and A. Yanase : *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) 2818.
- 14) T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 2247.
- 15) 豊田 丈紫 : 東京工業大学 修士過程学位論文 (材料科学専攻, 1996).
- 16) J. Yoshida and S. Iida : *J. Phys. Soc. Jpn* 42 (1977) 230.
- 17) K. Chiba and S. Chikazumi : *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 903.
- 18) 千葉 公二 : *固体物理* 22 (1987) 673.
- 19) G. T. Rado and J. M. Ferrari : *Phys. Rev.* B12 (1975) 5166.
- 20) K. Shiratori, E. Kita, G. Kaji, A. Tasaki, S. Kimura, I. Shindo and K. Kohn : *J. Phys. Soc. Jpn.* 47 (1979) 1779.
- 21) M. Iizumi, T. K. Koetsle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui and S. Todo : *Acta. Cryst.* B38 (1982) 2121.
- 22) Y. Fujii, G. Shirane and Y. Yamada : *Phys. Rev.* B11 (1975) 2036.

Symmetry

Magnetite, T=102K
Observed Intensity

Conditions

- hkl : $h + k = 2n$
 0kl : $(k = 2n)^*$
 $l \sim$ no condition
 h0l : $(h = 2n)$
 $l = 2n$
 hk0 : $(h + k = 2n)$
 h00 : $(h = 2n)$
 0k0 : $(k = 2n)$
 00l : $l = 2n$

※ () lattice Type C

表 4-1 低温相反射強度分布測定から求められた空間群.

	C222	C222 ₁	Cmm2	Cmc2 ₁	Cmcm	Cmmm
hkl	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$
0kl	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$
h0l	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h,l = 2n$	$h,l = 2n$	$h = 2n$
hk0	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$	$h+k = 2n$
h00	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$
0k0	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$
00l	$l = 2n$		$l = 2n$		$l = 2n$	

C222₁

Special Position
 4 b .2. 0 y 1/4

Reflection : as above, plus
 $h\ 0\ l : l = 2n$

Space Group	Origin
C222 ₁	2 1 2 ₁
Cmc2 ₁	m c 2 ₁
Cmcm	center (2/m c 2 ₁) centrosymmetry

表 7-2 精密化により求められた鉄イオンの座標値

		Position above T _v .			X-ray experiment		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
A	1	0.1250	0.1250	0.0625	0.125(29)	0.124(16)	0.0625
A	2	0.1250	0.6250	0.3125	0.118(40)	0.617(22)	0.3125
A	3	0.6250	0.1250	0.3125	0.623(38)	0.124(21)	0.3125
A	4	0.6250	0.6250	0.0625	0.614(33)	0.628(17)	0.0625
A	5	0.3750	0.8750	0.1875	0.382(32)	0.889(18)	0.1875
A	6	0.8750	0.3750	0.1875	0.862(33)	0.382(19)	0.1875
A	7	0.3750	0.3750	0.4375	0.390(37)	0.387(19)	0.4375
A	8	0.8750	0.8750	0.4375	0.889(37)	0.885(19)	0.4375
B	1	0.5000	0.5000	0.2500	0.498(29)	0.510(16)	0.2500
B	2	0.5000	0.0000	0.0000	0.495(32)	0.000(17)	0.0000
B	3	0.0000	0.5000	0.0000	-0.006(31)	0.495(18)	0.0000
B	4	0.0000	0.0000	0.2500	-0.009(33)	0.002(17)	0.2500
B	5	0.5000	0.7500	0.3750	0.501(40)	0.748(15)	0.3750
B	6	0.5000	0.2500	0.1250	0.483(39)	0.262(31)	0.1250
B	7	0.0000	0.7500	0.1250	-0.021(40)	0.741(31)	0.1250
B	8	0.0000	0.2500	0.3750	0.022(32)	0.278(17)	0.3750
B	9	0.7500	0.5000	0.3750	0.761(30)	0.500(13)	0.3750
B	10	0.7500	0.0000	0.1250	0.745(31)	0.006(19)	0.1250
B	11	0.2500	0.5000	0.1250	0.240(32)	0.496(20)	0.1250
B	12	0.2500	0.0000	0.3750	0.254(33)	0.011(14)	0.3750
B	13	0.7500	0.7500	0.2500	0.752(25)	0.755(10)	0.2500
B	14	0.7500	0.2500	0.0000	0.738(32)	0.249(16)	0.0000
B	15	0.2500	0.7500	0.0000	0.234(33)	0.744(17)	0.0000
B	16	0.2500	0.2500	0.2500	0.248(25)	0.253(11)	0.2500

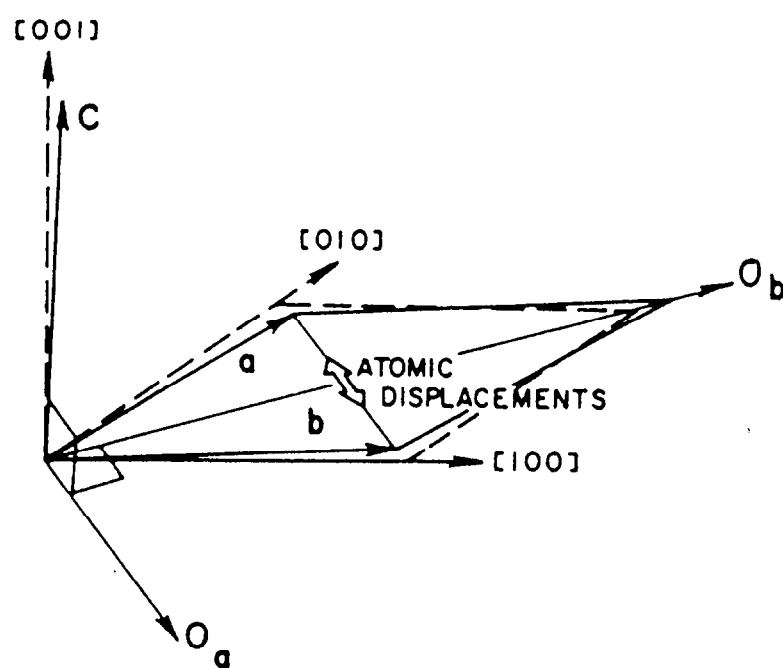


図 7-1 マグネタイトの高温相と低温相の結晶軸⁵⁾.

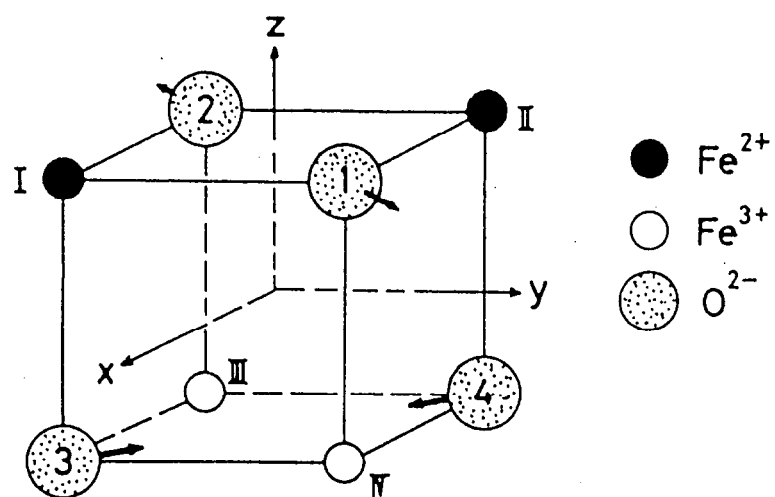
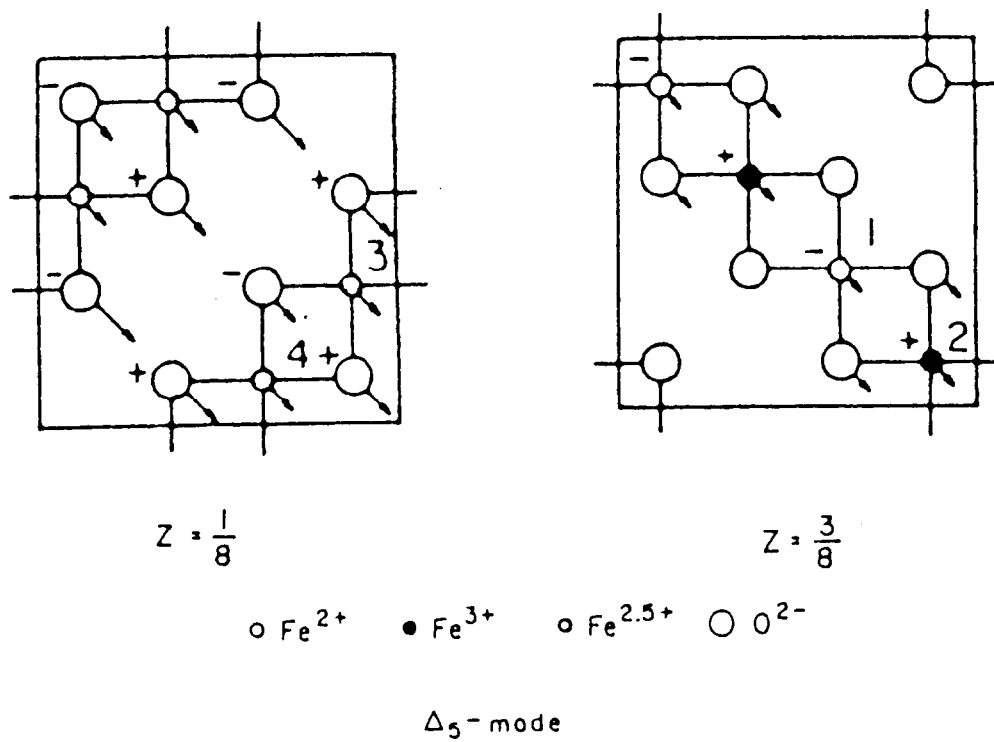


図 7-2 Δ_5 格子振動モードと分子ポーラロン^{10,11,12)}.

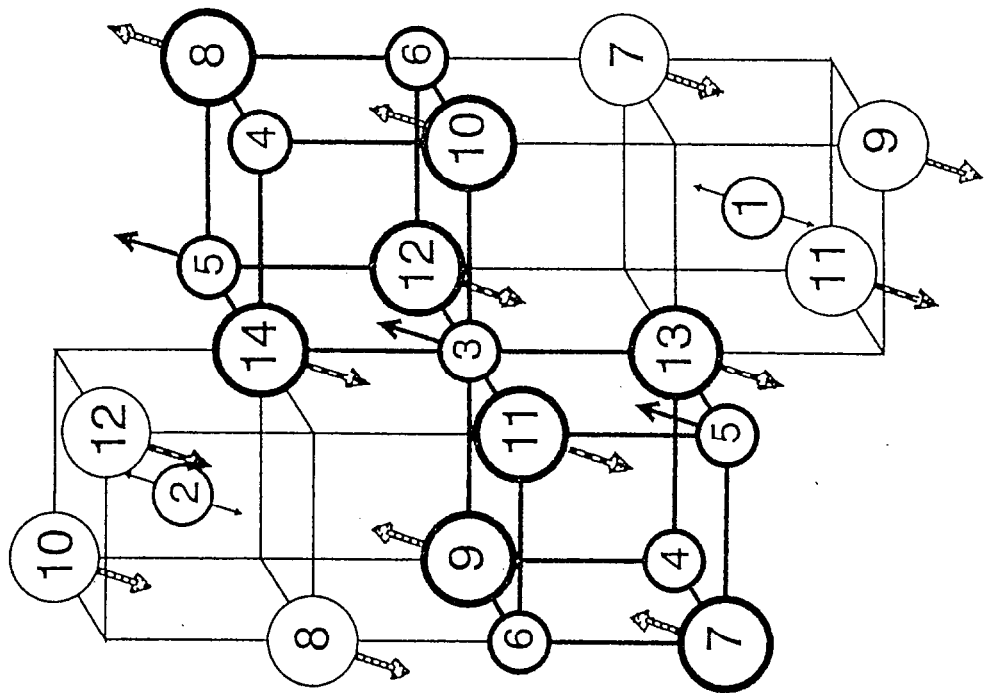


図 7-3 中性子散漫散乱強度測定から得られた原子変位モデル¹³⁾.

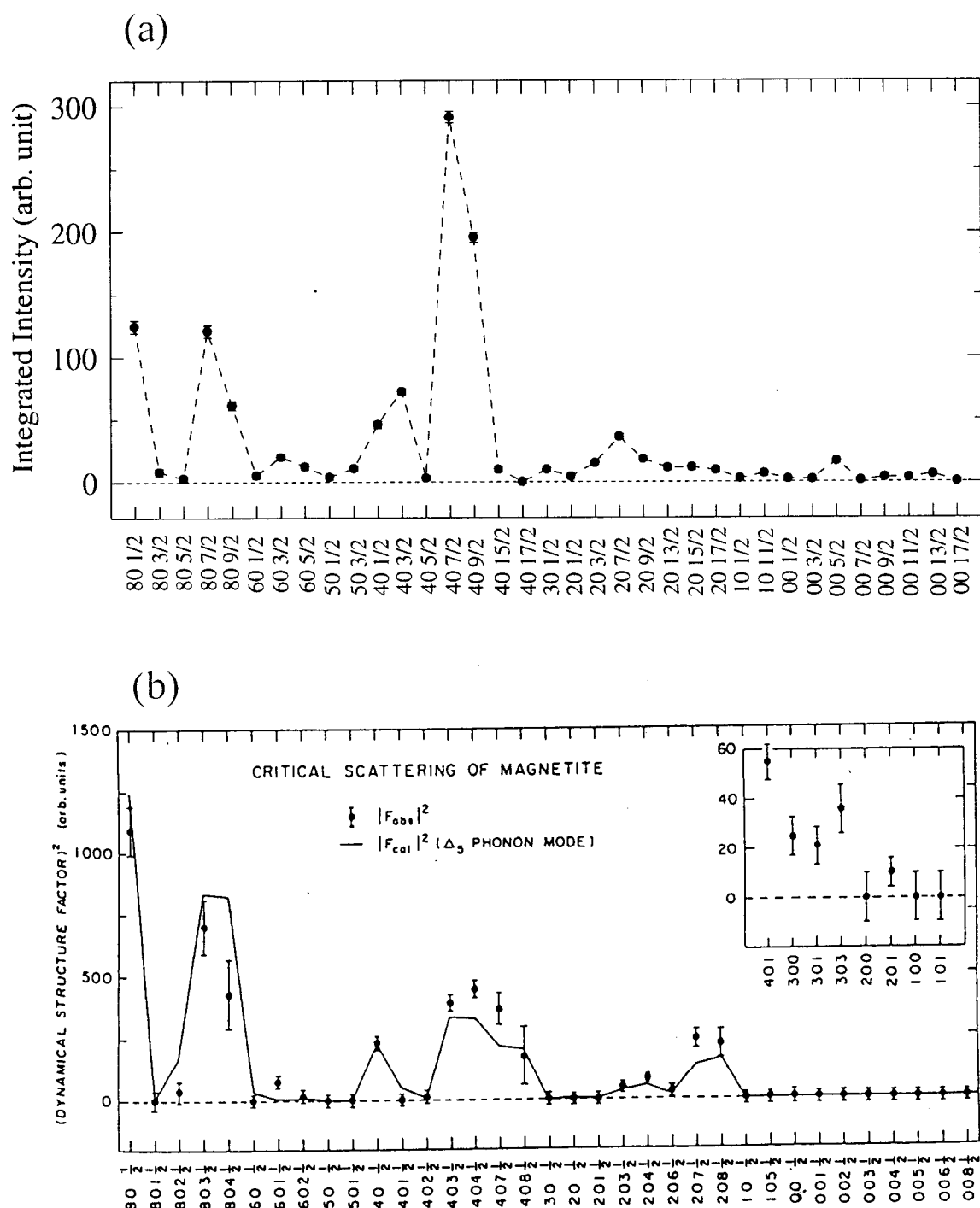


图 7-4 超格子反射回折强度分布。

(a) X 線回折実験

(b) 中性子回折実験²²⁾

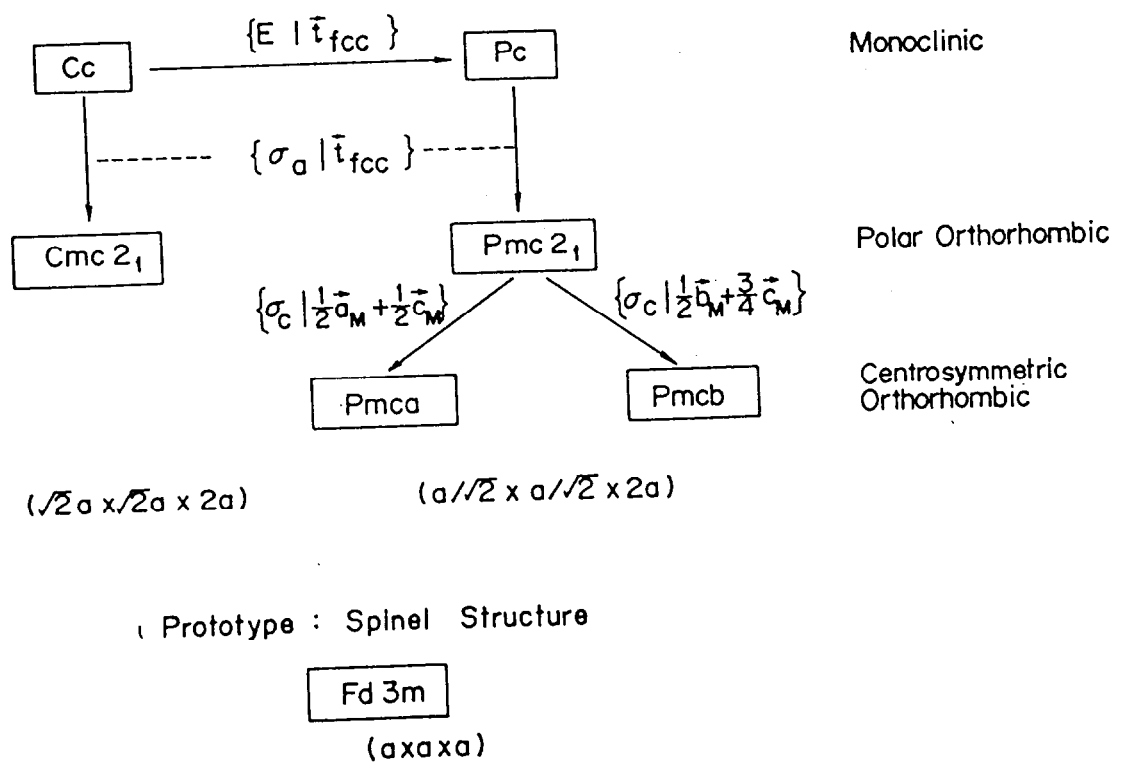


図 7-5 マグネタイト低温相の空間群モデル²¹⁾.

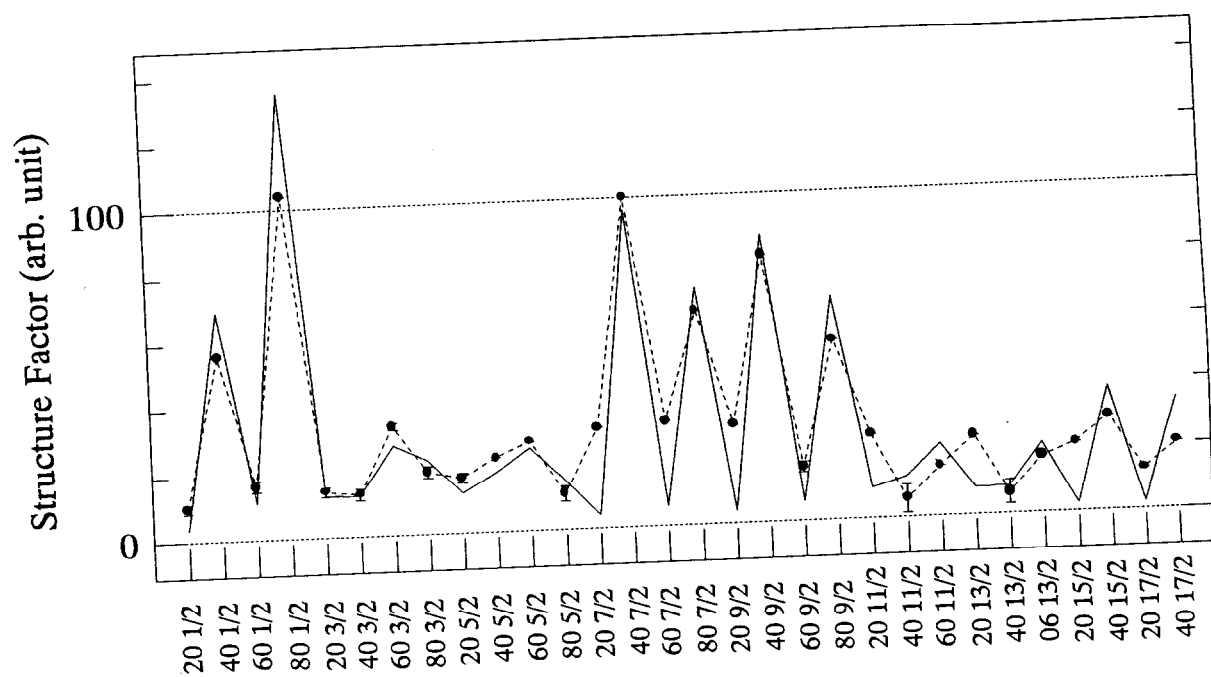


図 7-7 X 線回折実験から得られた超格子反射強度分布と Δ_5 モードによるモデル計算との比較 ($h 0 \frac{1}{2}$ タイプ).

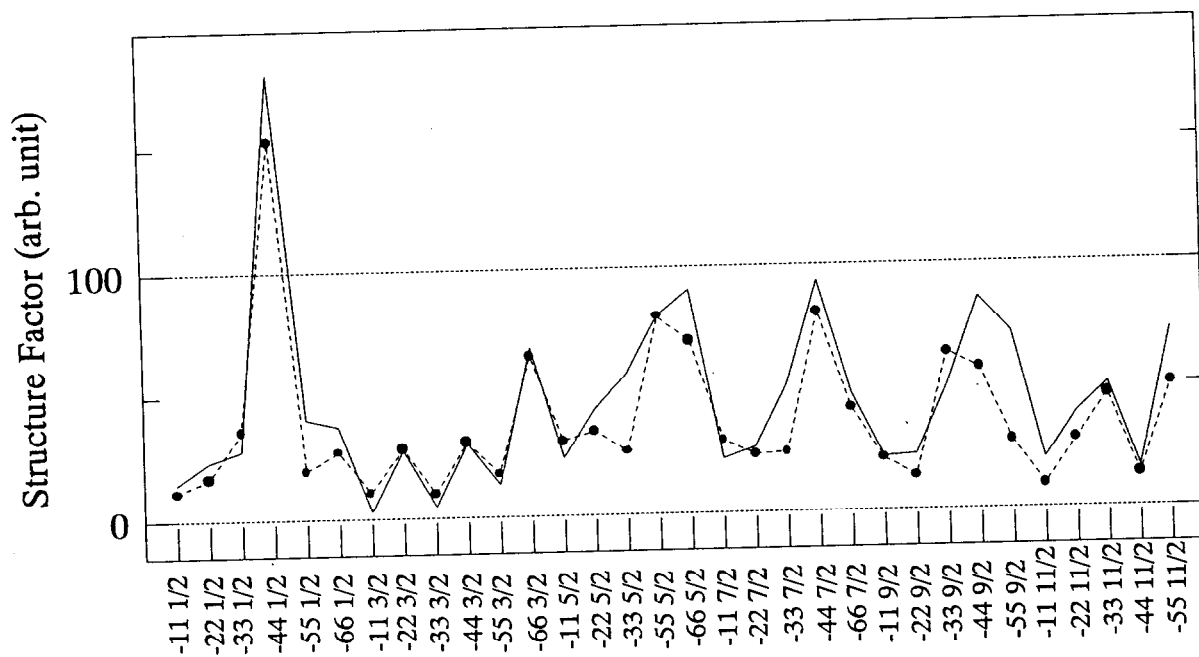


図 7-8 X 線回折実験から得られた超格子反射強度分布と Δ_5 モードのモデル計算との比較 ($-h h l/2$ タイプ).

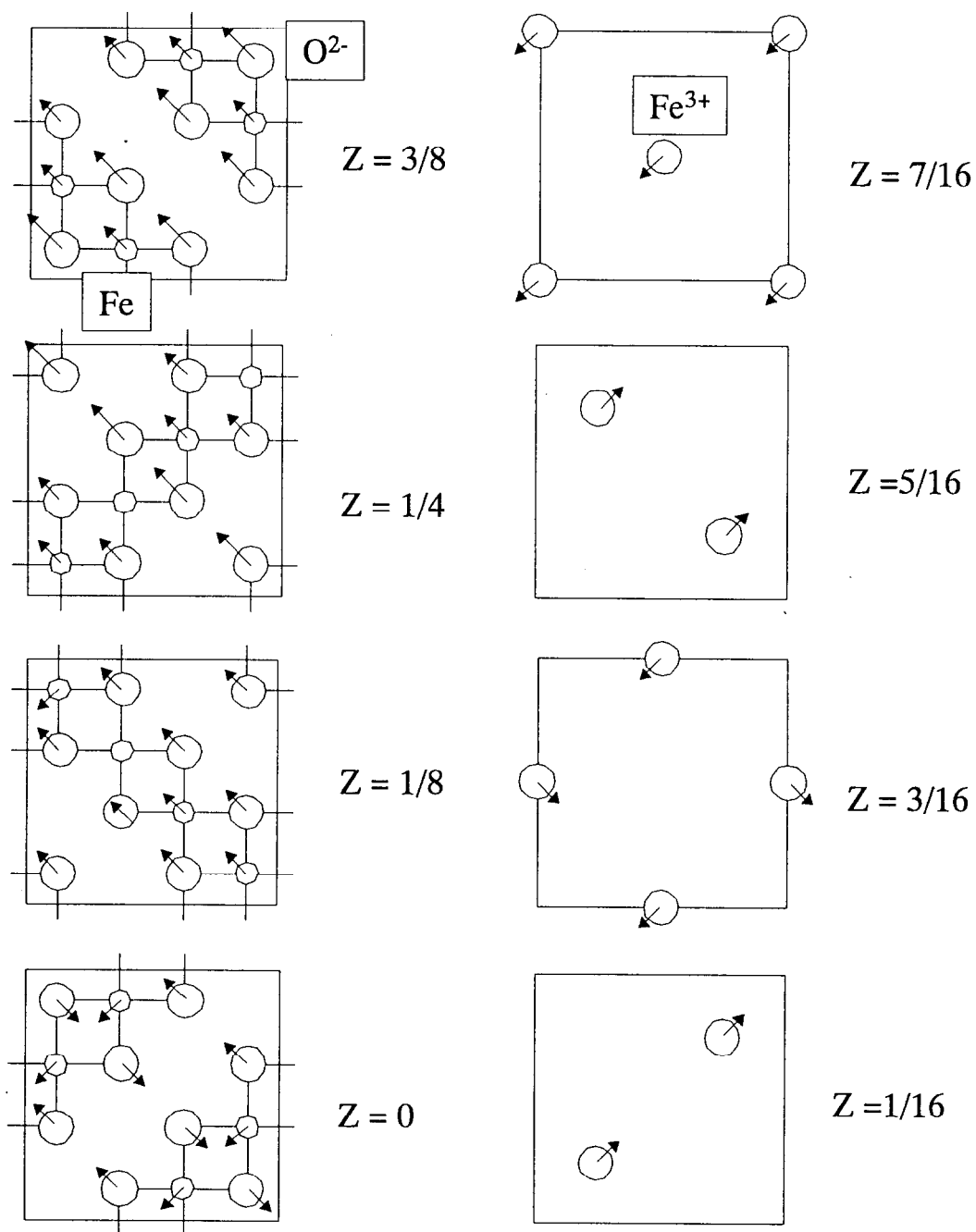


図 7-9 X線回折実験の構造精密化から求めた原子変位の模式図.

第 8 章

原子価差コントラスト法によるマグネタイト電荷規則配列の検証

8.1 概要

8.1.1 はじめに

1947 年に Verwey は転移点での現象と結びつけて、低温相におけるマグネタイトの B サイト中で Fe^{2+} だけの面と Fe^{3+} だけの面が c 軸方向に交互に並ぶ Verwey order を提唱した^{1,2)}。これが電荷秩序の最初のモデルである。イオン半径から考えて $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ と $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の結合距離(原子間距離)が異なる事を考慮した場合、上述のような積み重ねで得られる対称性は $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[001]$ と主軸とした orthorhombic になる。このモデルは Samuelsen 等による 2 倍周期構造の発見とともに却下された³⁾。しかしながら Verwey order は電荷秩序モデルを構築するうえで重要な指針となっている。ここでは B サイト中での規則配列に関して、現在までのモデルとそれらの配列から予想される反射の出現について触れる。

8.1.2 B サイトにおける 1 : 1 規則配列

スピネル構造化合物の B サイト中での 1 : 1 規則配列には 2 種類あることが分かっている⁴⁾。一つは $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+ \text{Sb}^{5+}]\text{O}_4$ であり、もう一つは $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+ \text{Nb}^{5+}]\text{O}_4$ に見られるものである⁴⁾。図 8-1 に単位胞の c 軸方向に最下層から順に a-b 平面を抜き出した各々の規則配列の模式図を示す。前者の 1 : 1 規則配列は、 $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向に Li^+ で占められた層と Sb^{5+} によって占められた層を持ち、 $[001]$ 方向に異種イオンが交互に積層する配置を取る。これは Verwey による Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序モデルそのものである。

る。この場合、空間群 $\bar{4}2m$ の orthorhombic 構造となる。もう一つの 1 : 1 規則配列である $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+\text{Nb}^{5+}]\text{O}_4$ は、 $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 方向に $-\text{Li}^+-\text{Nb}^{5+}-\text{Li}^+$ の配列を、残りの 4 つの $[011]$, $[01\bar{1}]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$ 方向では $-\text{Li}^+-\text{Li}^+-\text{Nb}^{5+}-\text{Li}^+$, もしくは $-\text{Nb}^{5+}-\text{Nb}^{5+}-\text{Li}^+-\text{Nb}^{5+}$ の配列をとる。この秩序化では cubic の対称性が保たれ、空間群は $P4_132$ である。

Verwey モデル以後の新しい規則配列モデルが提案されたのは、Samelsen 等による中性子線回折実験から 5 年後のことであった。Chiba 等は、 $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+\text{Nb}^{5+}]\text{O}_4$ 構造の $[100]$ もしくは $[010]$ 方向をマグネタイト低温相での $[001]$ 方向とし、1 : 3 配列を Fe^{2+} と Fe^{3+} の規則配列に適用したモデルを提唱した⁵⁾ (図 8-2)。Chiba 等のモデルでも Verwey モデルと同様に、 002 反射のみならず 200 反射や 020 反射が予想された。Shirane 等は 200 反射について詳細な中性子散乱実験を行い、その反射が多重反射で生じていることを確認し、Chiba 等のモデルを却下した⁶⁾。また Shirane 等は AB モデルと名づけた新しい電荷秩序モデルを提案している⁶⁾。図 8-3 にその配列図を示す。AB モデルは $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 方向に $-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ の配列があるために一見すると新しいモデルのように見えるが、それ以外の 4 方向では $-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ や Fe^{2+} だけの面と Fe^{3+} だけの面とが積み重なった配列である。すなわち Verwey モデルを 90° 回転した規則配列と等しくなる。よってこれらのモデルからも当然 200 タイプの反射が観測されなくてはならず、自らの実験事実と矛盾したモデルとなった。このような状況のなかで電荷秩序の有効なモデルの構築は行き詰まってしまった。

そんな中 Mizoguchi はヘリウム温度の核磁気共鳴をスピンエコー法で測定し、共鳴周波数の磁場方向依存性から新たなイオン配列を提唱した^{7,8)}。それは一方の $[110]$ 方向には Fe^{2+} のペアと Fe^{3+} のペアが交互に並び、もう一方の $[1\bar{1}0]$ 方向方向には Fe^{2+} と Fe^{3+} が 1 : 3 (3 : 1) で交互に並ぶというものであった。またこのモデルを拡張したイオン配列も提案された^{9,10)}。しかしながら、これらの配列は Anderson の条件とよばれるスピネル型化合物の電子構造を論ずる際の基本条件を満たさなかった¹¹⁾。Anderson の条件は、4 つの B サイトイオンにより構成される四面体中での Coulomb エネルギーを考えた場合、異価イオンの数が 2 : 2 となる場合にのみ初めて電荷の中性が保たれるというものである。実際、 $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+\text{Sb}^{5+}]\text{O}_4$ と $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+\text{Nb}^{5+}]\text{O}_4$ の規則配列はこの条件を満足していることからわかるように Anderson の条件を考慮することはイオン配列を考える上で重要である。マグネタイトの場合、この四面体内に Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンそれぞれが 2 つずつ存在する必

要がでてくるために, Mizoguchi のモデルの妥当性は低いと思われる。

最近, Chiba 等は Δ_5 の位相と monoclinic の対称性からくる逆位相分域構造と関係づけて興味深いイオン配列を提唱した^{12,13)}。図 8-4 にこのイオン秩序モデルを示す。空間群は tetragonal の $P\bar{4}2_1c$ である。これに Δ_5 モードのひずみ加わると monoclinic へと結晶がひずむ。このとき, Δ_5 モードと直交した方向に映進面があるため, Fe^{2+} のペアと Fe^{3+} のペアが単位胞の上部 ($z > 1/2$) と下部 ($z < 1/2$) とでは異なる配列を示す。また低温相の秩序化状態において磁気散乱が観察されないことを細かい逆位相分域で磁気散乱が打ち消され, Δ_5 モードのひずみによる反射のみが現れているためと説明している。

このように Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの秩序化の研究には, 主に中性子散乱法が用いられてきた。またモデルの正当性のチェックには秩序化に伴う磁気散乱の有無を検出することで判断されてきた。ところがマグネタイトの秩序化のチェックに対して磁気散乱を利用することには上述の理由から疑問が投げかけられている。一方で, Fe^{2+} と Fe^{3+} の X 線散乱能の差を検出できる原子価差コントラスト法は, 通常の結晶構造解析のようにイオンが存在する場所の関数として情報を引き出せる利点がある。この方法では各イオンの散乱能に差があるため, イオンの変位により生じる回折強度の変化として秩序化を捕らえることが出来る。よって原子価差コントラスト法はマグネタイト中のイオンの秩序化を直接の検出できる有力な手法となることが期待される。

このような背景から, 回折強度中に現れる電荷秩序化の情報を抽出し, イオン秩序配列との関係を明らかにすることを目的として, 非整数反射を含むマグネタイト低温相に対し原子価差コントラスト法を適用した。

8.2 実験

8.2.1 Fe K 吸収端での超格子反射強度の測定

Fe K 吸収端近傍におけるマグネタイト低温相の回折強度測定は Ni#1 ($\text{Ni}_{0.018}\text{Fe}_{2.982}\text{O}_4$) を用いた。原子価差コントラスト法が有効な高分解能を得るために, モノクロメーター前のスリットを横 0.3 mm × 縦 1 mm とし波長設定を行った。吸収端での波長設定は第 4 章ですでに述べた。5 μm 厚の Fe foil の XANES 吸収スペクトルを測定して吸収端エネルギーを決定した。目的とする波長には吸収端でのモノクロメーター角の移動量を算出して

モノクロメーター結晶を回転させた。

Fe^{2+} と Fe^{3+} の X 線散乱能に差の生じる波長 $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ ($E = 7.1170 \text{ keV}$; $\Delta f' = f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+}) = -1.6$) と 差のほとんど生じない波長 $\lambda = 1.7499 \text{ \AA}$ ($E = 7.0853 \text{ keV}$; $\Delta f' = f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+}) = -0.18$) を用いて, 0 4 4 反射付近の逆格子上を $3.0 \leq l \leq 5.0$ の範囲でモーメントスキャンによる強度測定を 110 K で行った。

次に, 吸収端近傍での超格子反射強度のエネルギー依存性を 0 4 7/2 反射を用いて測定した。このとき, 吸収効果を補正するため規格化データを必要とするために, 0 4 4 基本反射も同時に測定した。7.0859 keV ($\lambda = 1.7497 \text{ \AA}$) から 7.1331 keV ($\lambda = 1.7382 \text{ \AA}$) までは 41 ステップの X 線エネルギーで測定した。0 4 4 反射に対しては, ω -スキャン, スキャン幅 0.4° , ステップ数 20, 1 秒/ステップで強度プロファイルデータを得た。0 4 7/2 反射については, ω -スキャン, スキャン幅 0.28° , ステップ数 14, 20 秒/ステップで強度プロファイルを得た。得られた強度プロファイルに対してバックグラウンド補正をして積分強度を得た。蓄積電流値の減少に関する強度補正は, 強度測定時に同時に取り込んだ蓄積リング電流値を用いて行った。

8.2.2 吸収端 2 波長による 3 次元回折強度データの収集

0 4 7/2 および 0 4 4 反射プロファイルを測定した吸収端近傍の 2 波長 $\lambda = 1.7421, 1.7499 \text{ \AA}$ で, 超格子反射を含む 3 次元反射強度データを測定した。Ni#1 の試料を用い, 110 K で各反射の強度データは $\omega - 2\theta$ ステップスキャン法を用いて得た。 $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ データ測定においては, 各非整数反射をスキャン幅 $\Delta\omega = 0.4^\circ$, ステップ数 40, 10 秒/ステップとした。一方, 基本反射はスキャン幅 $\Delta\omega = 0.8^\circ$, ステップ数 80, 1 秒/ステップで測定した。得られた反射は $\sin \theta/\lambda < 0.48$ の条件より, 0 0 8 反射までの 432 個の反射である。20 反射測定毎に 0 2 2 標準反射を測定することで蓄積電流値の減衰に対する強度補正をおこなった。波長 $\lambda = 1.7499 \text{ \AA}$ では非整数反射も基本反射も同一条件で測定した。測定条件は, スキャン幅 $\Delta\omega = 0.4^\circ$, ステップ数 20, 1 秒/ステップであった。同様に 0 2 2 標準反射を 20 反射おきに測定した。

8.2.3 Fe K 吸収端での禁制反射強度の測定

磁気散乱では Verwey order から予想される 0 0 2 および 4 0 2 タイプの反射強度を測

定して秩序化の情報を得ている。これらの反射は通常の X 線に対しては禁制反射となるために観察できない。そこで吸収端近傍の波長を用いる原子価差コントラスト法で 0 0 2 および 4 0 2 反射を測定することとした。吸収効果を補正する規格化データには 0 0 2 の 2 θ と比較的近い 1 1 1 反射を採用した。それぞれの反射強度は $E = 7.0864$ keV ($\lambda = 1.7496$ Å) から $E = 7.1552$ keV ($\lambda = 1.7328$ Å) の範囲で測定された。0 0 2 および 4 0 2 反射に対しては、 ω -2 θ スキャン、スキャン幅 0.4° 、ステップ数 20、5 秒/ステップで強度プロファイルデータを得た。1 1 1 反射については、 ω -2 θ スキャン、スキャン幅 0.4° 、ステップ数 20、1 秒/ステップで強度プロファイルを得た。得られた強度プロファイルに対してバックグラウンド補正をして積分強度を得た。蓄積電流値の減少に関する強度補正は、強度測定時に同時に取り込んだ蓄積リング電流値を用いて行った。また同時反射による寄与を分離するために、方位角回折強度の方位角依存性を測定した。測定条件は方位角 ϕ $-6^\circ \sim +6^\circ$ を 0.5° ステップ間隔で ω -2 θ スキャンにより測定した。

8.3 結果と考察

8.3.1 0 4 4 反射 および 0 4 7/2 反射のエネルギー依存性

図 8-5 に $\lambda = 1.7421, 1.7499$ Å で測定した超格子反射強度を含む逆格子強度プロファイルを示す。両波長において c 軸に 2 倍の周期構造を示す 0 4 7/2 と 0 4 9/2 超格子反射が観察された。また 0 4 4 反射のピーク強度で規格化すると、2 波長間で超格子反射強度が大きく異なっているのが明瞭に観察される。

図 8-6 に入射 X 線のエネルギー軸に対しプロットした 0 4 4 反射および 0 4 7/2 反射の積分強度を示す。両反射ともに吸収端に近づくにつれて吸収に対応する強度の減少が観察されている。注目すべきは、0 4 7/2 反射の吸収端近傍での積分強度の不連続性であり、微細構造がみえている。そこで、この 0 4 7/2 反射のエネルギー依存性を正確に見るため、0 4 4 反射を用い、主に吸収に関する規格化を行った。図 8-7 に規格化後の 0 4 7/2 反射強度をエネルギー軸に対し示す。図には 2 つの特徴が現れている。1 つは図 8-6 で指摘した不連続領域 $E = 7.11$ keV にピークを持つことである。このエネルギー領域は XANES や XMCD で特徴的なスペクトルが得られた前吸収端に相当する部分である。もう1つは、積分強度が $E = 7.122$ keV で最小値を持つことである。このエネルギー

ギー値は第3章で述べた Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' 値が等しくなるエネルギーに相当し、0 4 7/2 反射の回折強度のエネルギー依存性が Fe^{2+} と Fe^{3+} の散乱能の差で説明されることを示している。このエネルギー依存性は、後述するように B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} に秩序化が見られる直接的な証拠である。 $E = 7.11 \text{ keV}$ のピークは FeO 中の Fe^{2+} と Fe_2O_3 中の Fe^{3+} が異なる吸収スペクトルを示すことから説明できる。 Fe_2O_3 はこの領域でわずかなピークを示すのに対して FeO では生じない(図 4-6 参照)。これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' にも反映され、今回の結果からは六配位の Fe^{3+} の存在が示唆される。

次に、このエネルギー依存性がどのようなイオン配列で実現されるかについて考察する。今までマグネタイト低温相の結晶構造因子は単位格子を $a \times a \times 2a$ にとって考えてきた。このときに Fe^{2+} と Fe^{3+} が単位胞の上部 ($z > 1/2$) と下部 ($z < 1/2$) の座標, (x, y, z) と $(x, y, z+1/2)$ の原子位置に存在するとしたとき、この2つのイオンによる構造因子は以下のように書き表される。

$$F = \{f_0 + f'(\text{Fe}^{2+})\}\phi(x, y, z) + \{f_0 + f'(\text{Fe}^{3+})\}\phi(x, y, z) \quad (8-1)$$

$$= \{f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+})\}\phi(x, y, z) + \{f_0 + f'(\text{Fe}^{3+})\}\phi(x, y, z) [1 + \exp 2\pi i (l/2)] \quad (8-2)$$

ここで原子散乱因子は実数項の $f_0 + f'$ を考えている。高温相の指数で 0 4 7/2 は低温相の単位格子を用いると 0 4 7 となる。これを式 (8-2) について解くと、

$$F(0\ 4\ 7) = \{f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+})\}\phi(x, y, z) \quad (8-3)$$

が得られる。0 4 7 反射では結晶構造因子が Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' の差として与えられるため、吸収端近傍で Fe^{2+} の f' と Fe^{3+} の f' が等しくなるエネルギーでは強度がゼロになる。以上をまとめると、0 4 7/2 超格子反射は原子変位のみによって出現しているのではなく、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序とも深く関わっていると結論される。更に、超格子反射のエネルギー依存性を説明するには、低温相単位胞の上部と下部とで異なる価数の Fe イオンを配するイオン配列が必要であることが分かった。

8.3.2 高温相禁制反射の強度とエネルギー依存性

8.1.2 で説明した空間群と原子配列から構造因子を計算することで説明できるように、一般的なスピネル化合物の 1:1 規則配列では 2 0 0 タイプの回折強度が現れる。これは異種原子の規則配列に適用できるものであって、X 線散乱能に差が生じない Fe^{2+} と Fe^{3+}

の規則配列の場合は成り立たない。そこで Fe^{2+} と Fe^{3+} の 3d 磁性電子の磁気モーメントを利用した磁気散乱が専ら Fe_3O_4 の電荷秩序の検出に用いられてきた。表 8-2 に Shirane 等が行った中性子線回折の結果とモデル計算から得られた磁気形状因子を示す。計算からは Verwey モデルで 0 0 2 磁気散乱が得られると予想されたが、磁気散乱実験からは回折強度が観測されていない。この理由としては Chiba 等が指摘したように、中性子線の磁気散乱が逆位相分域によって打ち消し合うために観測できなくなると考えられている。現在においてもマグネタイトの電荷秩序を検出する手段に決め手がない状況となっている。そのような中で原子価差コントラスト法は新たな情報を約束してくれる。そこで、本手法による 3 次元強度データを測定し、禁制反射間での強度分布のエネルギー依存性を調べた。表 8-1 に 3 波長で測定した 2 0 0 タイプの反射と超格子反射での構造因子を示す。また比較のため基本反射の強度分布も合わせて示す。2 0 7/2, 2 0 9/2, 4 0 7/2, 4 0 9/2 反射はすべての波長で X 線回折強度が有意義に観察されている。一方、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' に差が生じない $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ ($E = 17,7121 \text{ keV}$) と $\lambda = 1.7499 \text{ \AA}$ ($E = 7.1052 \text{ keV}$) では 0 2 0 と 0 0 2 反射では強度が観察できなかったが、 $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ ($E = 7.1169 \text{ keV}$) では有意義な強度をもった。さらに 2 0 0 反射についてはどの波長でも強度はなかった。このように、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' に約 $-1.6 e$ の差が生じる $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ で 上記のいくつかの反射で強度が観察されていることから、これらの反射には原子価の差の効果のみが強度として抽出できたと考えられる。0 4 7/2 反射には原子変位と電荷秩序の両方の効果が含まれているが、0 2 0, 0 0 2 反射ではエネルギー依存性が電荷秩序のみの効果をして出現することになる。よってこのような禁制反射からは、より直接的な電荷秩序の情報が得られる。

図 8-8 に入射 X 線エネルギー軸に対しプロットした 0 0 2 反射の積分強度を示す。同図には 1 1 1 基本反射のエネルギー変化を合わせて示した。0 0 2 反射は 1 1 1 基本反射とも、また 0 4 7/2 の場合と比較しても明らかに異なるエネルギー依存性を示した。この曲線は 2 つの特徴を有している。すなわち 1) Fe K 吸収端近傍でのみ強度を持ち、2) Fe^{2+} と Fe^{3+} の異常分散項 f' に差の生じなくなるエネルギー $E = 7.124 \text{ keV}$ で大きな強度低下を示した。0 4 7/2 反射では吸収の効果を補正することによって原子価差がコントラストされたが、0 0 2 反射の場合は吸収を補正することなく Fe^{2+} と Fe^{3+} の差を捕らえることが出来たと考えられる。よって 0 0 2 反射のエネルギー依存性は原子価差コントラストそのものが現れたと結論される。

図 8-9 に Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンの原子価差が大きくエンハンスされた $E = 7.145 \text{ keV}$ ($\lambda = 1.73517 \text{ \AA}$) での 044 , 002 および 402 反射の方位角依存性を示す。同図に中性子線回折実験で行われたマグネタイト低温相の方位角依存性実験結果を示す⁶⁾。中性子の方位角依存性実験からはマグネタイト低温相の 002 タイプの反射強度が方位角により大きく変化し、同時反射であることが明らかにされている。一方、本実験による 002 反射は基本反射である 044 と同様に方位角に依存しない強度分布を示した。よって原子価差コントラストされた 002 反射は同時反射から生じたものではないことが分かった。この結果は中性子線回折からは得られないイオン配列に関する情報を原子価差コントラスト法では捕らえることが可能であることを意味しており、マグネタイトの低温相イオン配列の解明に非常に有力な手法であるといえる。

つぎに Verwey order から予想される 002 以外の 402 反射について考察する。中性子回折実験からは表 8-2 に示すように Verwey order から予想される 002 タイプの反射とともに 402 タイプの磁気散乱が示されている。磁気散乱からは 002 同様、同時反射であることが示され Verwey order を否定する証拠となった。図 8-9 に本実験で得られた 402 反射の方位角依存性を示す。 002 の結果とは異なり、原子価差がコントラストされるエネルギー領域においても 402 反射強度は観察されなかった。原子価差コントラストにおいても Verwey order から予想される秩序化の反射強度は再現されなかった。すなわち、原子価差コントラストにおいても Verwey order モデルを再現する強度分布は得られず、新たなイオン配列モデルを模索する必要があることを示している。

8.3.3 イオン配列モデルによるエネルギー依存性の再現

上述のように、原子価差コントラスト法の結果からも Verwey order は否定され、新たに吸収端付近の回折強度にエネルギー依存性が現れた。これらの結果は超格子反射と禁制反射のエネルギー依存性を再現する新たなイオン配列のモデル構築が必要であることを意味している。よって第7章で求めた対角変位モデルに既存の電荷秩序モデルや新たな電荷秩序配列モデルを当てはめてエネルギー依存性の比較を行うこととする。モデリングには以下の3つの条件を用いる。すなわち、

- 1) 低温相は高温相の c 軸を 2 倍にした周期構造をもつ。
- 2) B サイトは Anderson による短距離秩序の条件を満たす。

3) 3 次元的な周期構造の ordering をもつ.

更に今回の研究から得られた

4) 単位胞の上部 ($z < 1/2$) と下部 ($z > 1/2$) には Fe^{2+} と Fe^{3+} のペアが存在する.
を 4 つ目の条件として加える.

Toyoda 等は異常分散法を用いた X 線散漫散乱実験から Chiba 等に似た 1 : 3 のモデルを提案しており, そこでは上述の 1 ~ 3 の条件を満足するようなモデルを構築している¹⁴⁾. 今回, 更に条件 4 を満足するように a-b 面内で 1 : 3 のイオン配列モデルを構築した. その結果を図 8-10 に示す. c 面内での 1 : 3 配列は変わらないものの, 3 次元の周期を考えると, a-c および b-c 面内で 1 : 1 と 1 : 3 配列を考慮し, 単位格子の上部と下部で異なる価数のイオンが配されている.

つぎに既存のモデルを本条件に当てはめてみる. Verwey モデルは原子価差コントラストによる 0 0 2 および 4 0 2 反射の測定からも否定されているが, Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在する層が交互に c 軸方向に並ぶために条件 4 を満たさなくなる. よって今回のモデル計算の対象からは除外する. 次に Shirane 等が提案した AB モデル⁶⁾についてみていく. このモデルは条件 1~3 までを満たすイオン配列を持っているが高温相 cubic の単位胞中でのみ考えている. そこで今回新たに条件 4 を満たすように c 軸を高温相の 2 倍にとった拡張 AB モデルを構築した. 最後に Chiba 等が提案した空間群 $P\bar{4}2_1c$ の逆位相分域イオンモデル^{12,13)} (以後逆位相モデルと呼ぶ) について考える. このモデルは比較的最近提唱されたモデルであり, 上述の 4 条件をすべて満たすイオン配列をとる. 図 8-11 にこれら 3 モデルの B サイト中のイオン配列を示す. また, 以後この 3 モデルに対して強度計算を行いそれぞれの強度変化を比較していく.

まず 0 4 7/2 反射について計算を行った. 0 4 7/2 反射には原子変位と電荷秩序が寄与しており, 吸収端以外の入射エネルギーに対しても強度をもつ. 原子変位による寄与を分離して電荷秩序のみのエネルギー変化を得るために, 秩序化していない B サイト中が 2.5 価で占められたモデル (standard) を採用し, その強度で規格化することにした. この解析に使用する Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' 値には, XANES 吸収スペクトルから求められた値を採用した. またエネルギー依存性測定からは Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' の差のみが抽出されることから, 吸収補正等の考慮は行わず standard との強度比較からその差を求めた. 図 8-12 にその結果を示す. また規格化した結晶構造因子でプロットした曲線を図 8-13 に示す. 拡張 AB モデルで計算した吸収端における変化は考慮したモデルの中で一番小さかった.

一方、1:3 モデルと逆位相モデルでは大きな変化を示した。またこの2モデルでのエネルギーによるX線強度変化の様子にはあまり差が見られなかった。これは超格子反射強度のエネルギー依存性は主に条件4が効いているために、上部と下部とで異なるイオンペアを持つ場合には必ず強度が変化するものと考えられる。

つぎに002反射を用いて各モデルを解析した。002反射強度は中性子回折では観察されていない。X線回折においても通常の線源を用いた場合には観察されず、原子価コントラスト法を適用することで初めてX線回折強度が生じる。すなわち3つのモデルの Fe^{2+} , Fe^{3+} イオン配列の相異そのものが強度変化として現れてくる。よってstandardとの比較はせず計算結果そのものを比較した。図8-14に計算結果を示す。ABモデルと逆位相モデルには強度変化が現れなかった。一方、1:3モデルからは特徴的な変化が現れた。特徴の1つめとしては Fe^{2+} と Fe^{3+} の差に相当する特徴的な強度変化が吸収端近傍でのみ現われた。2つめとしては図8-8の002反射と同様に Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' の差がゼロとなる $E = 7.124 \text{ keV}$ で大きな強度低下が再現された。この曲線は原子価差コントラストで初めて現れる反射強度を再現したものであり、イオン配列そのものが反映されている。この結果より、1:3モデルが002禁制反射の強度分布をよく再現できることがわかった。

以上をまとめると1:3モデルは047/2反射および002反射のエネルギー依存性を良く説明しており、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の1:3配列が結晶中に形成され则认为られる。

8.4 まとめ

回折強度測定のエネルギー依存性から、047/2反射において原子価の差がコントラストを与える強度変化が得られた。これはマグネタイト低温相で電荷秩序が直接観察されたものである。また002反射のエネルギー依存性からも Fe^{2+} と Fe^{3+} の差に対応する強度変化が得られ、 $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ が1:3 (or 3:1)配列の電荷秩序モデルを提案できた。これは中性子線の磁気散乱からは得られなかったものであり、原子価差コントラスト法により電荷秩序情報抽出が初めて可能になったと考えられる。

参考文献

- 1) E. J. Verwey, P. W. Haaymann : *Physica* 8 (1941) 979.
- 2) E. J. Verwey, P. W. Haaymann, F. C. Romeijn : *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 181.
- 3) E. J. Samuelsen, E. J. Bleeker, L. Dobrzynski and T. Riste : *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1114.
- 4) 岡本祥一, 近桂一郎 : マグネットセラミックス (技術堂出版株式会社).
- 5) 千葉公二, 松井正顕, 近角聡信 : *固体物理* 9 (1974) 465.
- 6) G. Shirane, S. Chikazumi, J. Akimitsu, K. Chiba, M. Matsui and Y. Fujii : *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 (1975) 949.
- 7) M. Mizoguchi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 44 (1978) 1501.
- 8) M. Mizoguchi : *J. Phys. Soc. Jpn.* 44 (1978) 1512.
- 9) S. Iida : *Phil. Mag.* B42 (1980) 349.
- 10) J. R. Cullen : *Phil. Mag.* B42 (1980) 387.
- 11) P. W. Anderson : *Phys. Rev.* 102 (1956) 1008.
- 12) K. Chiba and S. Chikazumi : *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 903.
- 13) 千葉 公二 : *固体物理* 22 (1987) 673.
- 14) 豊田 丈紫 : 東京工業大学 修士過程学位論文 (材料科学専攻, 1996).

表 8-1 各波長における $F_{(\text{obs})}$ 値.

(h, k, l)	$\lambda = 0.7 \text{ \AA}$	$\lambda = 1.7499 \text{ \AA}$	$\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$
	$\Delta f' = 0$	$\Delta f' = 0$	$\Delta f' = -1.6$
2 0 0	—	0	0
0 2 0	0	—	13.7
0 0 2	0	—	15.0
2 0 1/2	0	—	0
2 0 7/2	12.5	2.4	8.1
2 0 9/2	12.2	2.2	7.9
4 0 7/2	40.0	—	29.0
4 0 9/2	33.2	4.5	28.2
0 0 7/2	0	0	0
0 0 9/2	0	0	0
4 4 0	1236	161	272

$\Delta f' = f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+})$

表 8-2 中性子回折により得られた強度分布と各モデルによる磁気形状因子 F_M 値⁶⁾.

(h, k, l)	obs.	Verwey model	AB-model
4 0 0	< 16	10500	0
0 0 2	< 26	17980	0
2 0 0	< 43	10160	0
4 0 2	—	0	0
2 0 1/2	< 72	0	3500
2 0 3/2	380 ~ 170	0	3100
2 0 5/2	450 ~ 252	0	2400
2 0 7/2	250 ~ 157	0	1700
2 0 9/2	400 ~ 271	0	1100
1 0 3/2	< 20	0	0
1 0 5/2	< 20	0	0
0 0 3/2	< 20	0	0
0 0 5/2	< 20	0	0

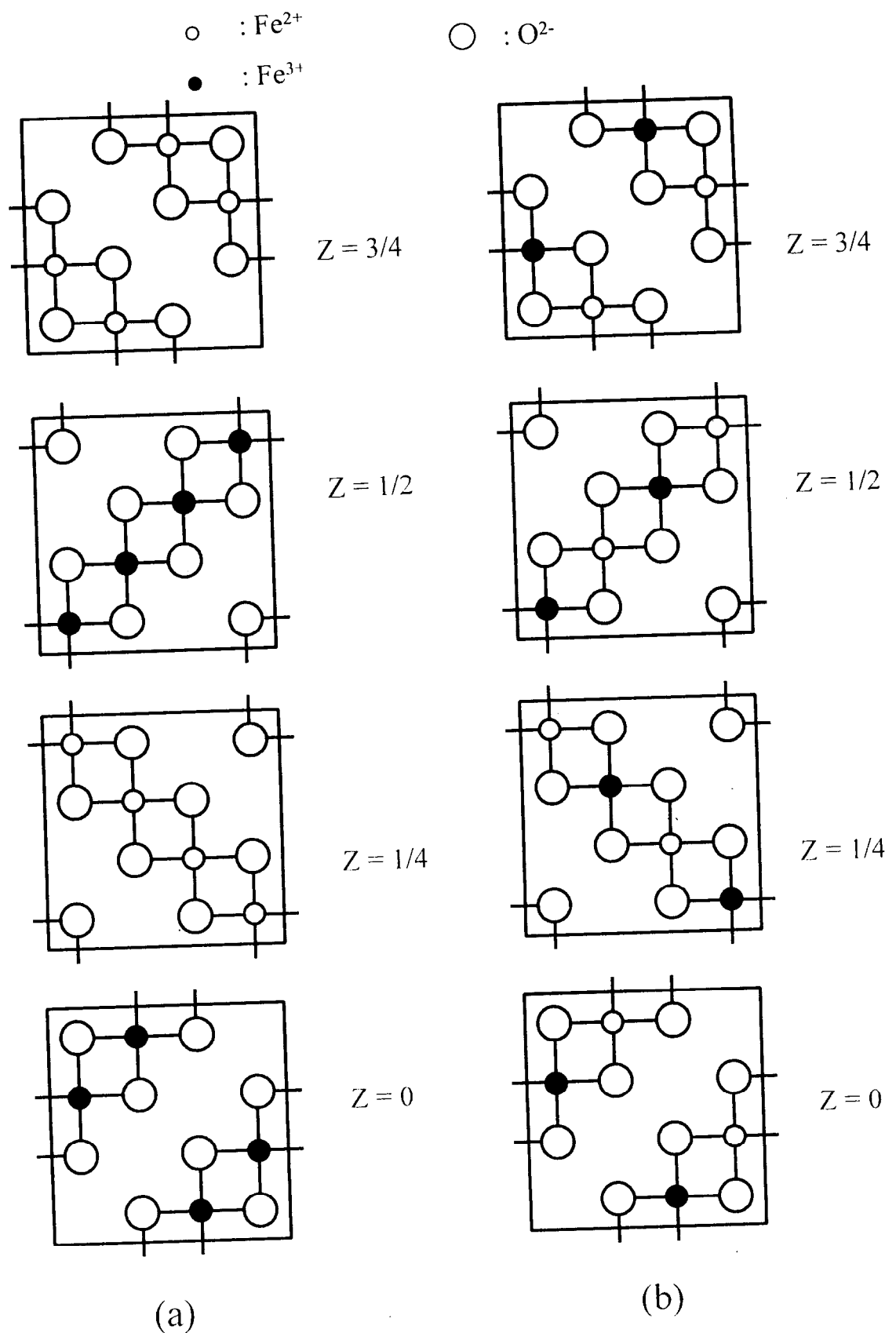


図 8-1

B サイトの 1 : 1 規則配列の模式図.

(a) $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+ \text{Sb}^{5+}]\text{O}_4$

(b) $(\text{Zn}^{2+})[\text{Li}^+ \text{Nb}^{5+}]\text{O}_4$

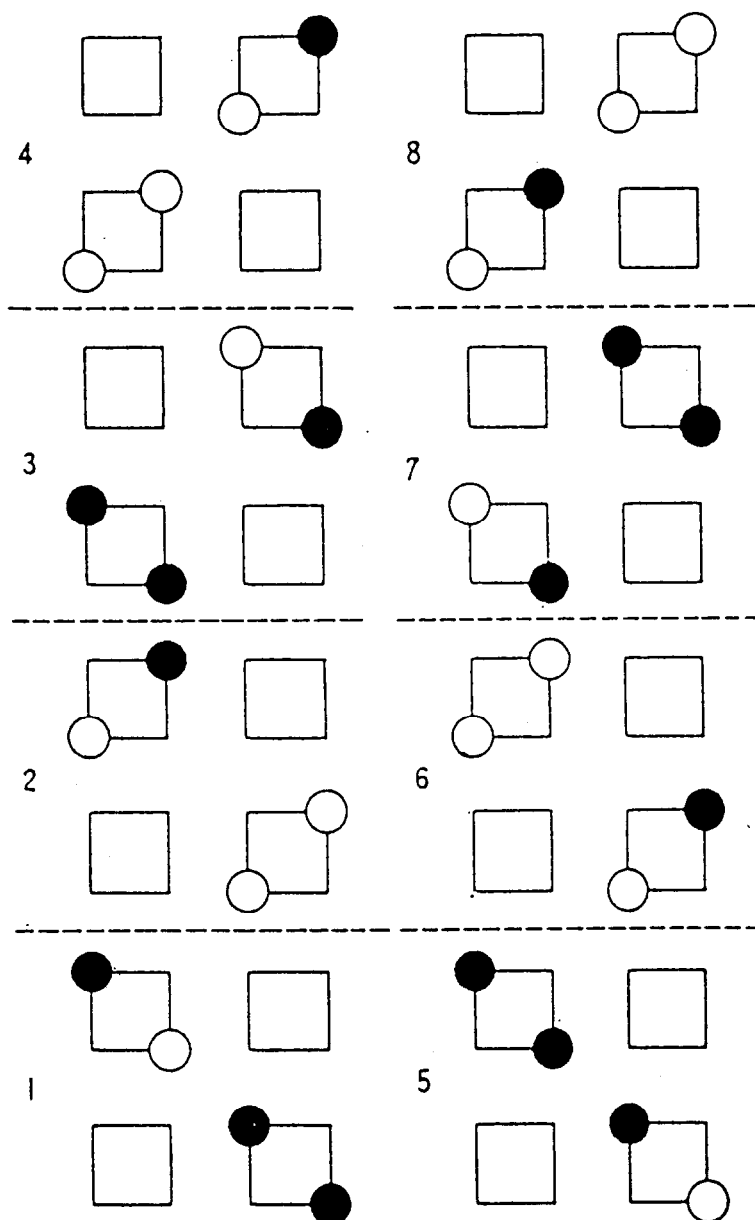


図 8-2 Chiba 等により提案された 1:3 イオン配列モデル⁵⁾.
黒丸 : Fe²⁺, 白丸 : Fe³⁺

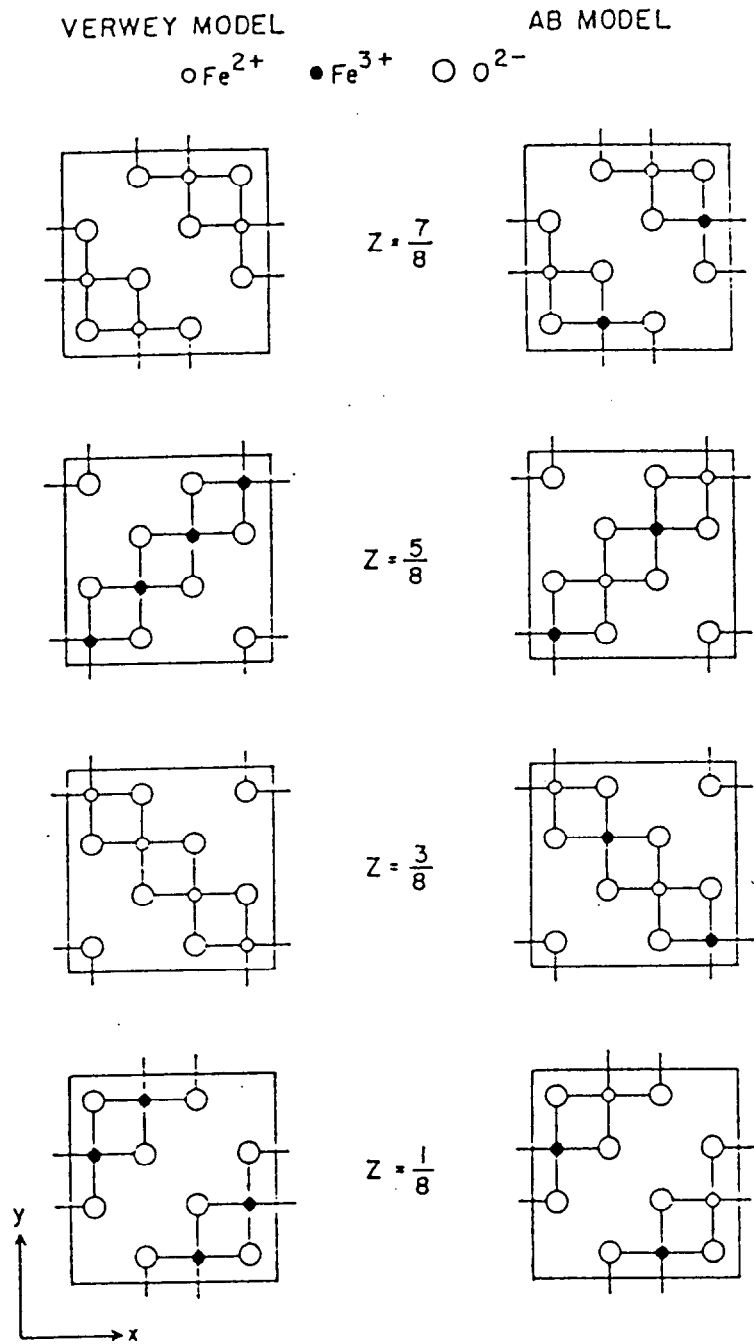


図 8-3 Verwey モデルと AB モデルの模式図 ⁶⁾.

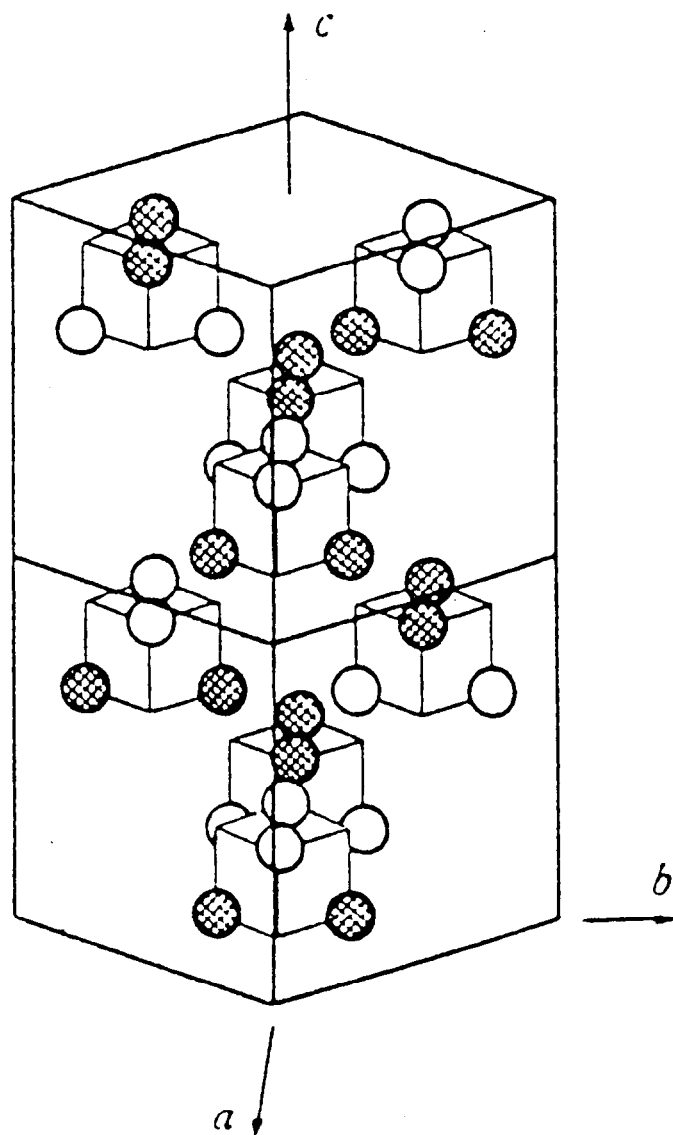


図 8-4 空間群 $P\bar{4}_2c$ の逆位相分域のイオン配列モデル¹³⁾.
 黒丸 : Fe²⁺, 白丸 : Fe³⁺

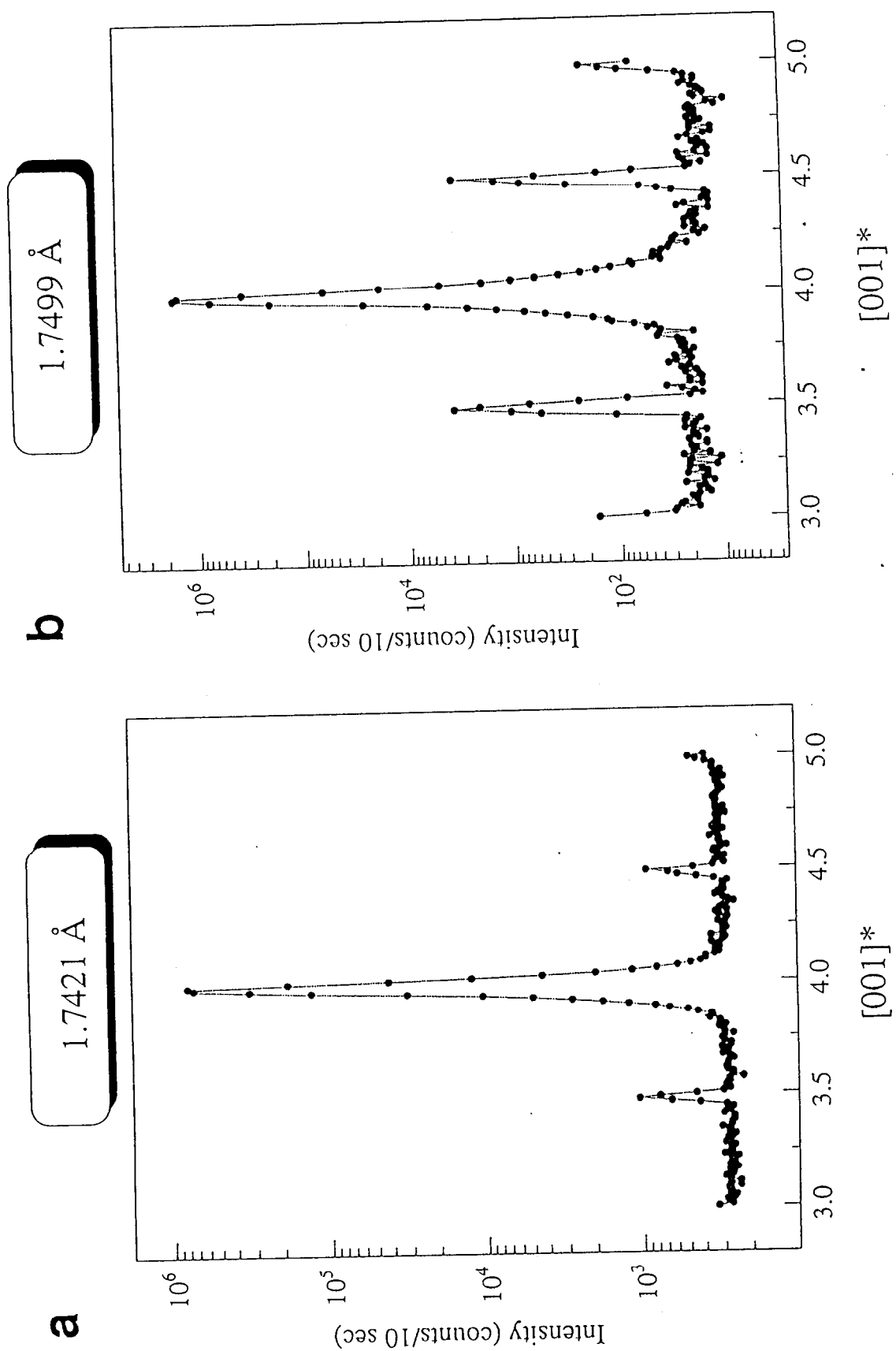


図 8-5 0 4 4 反射近傍の強度プロファイルの波長依存性

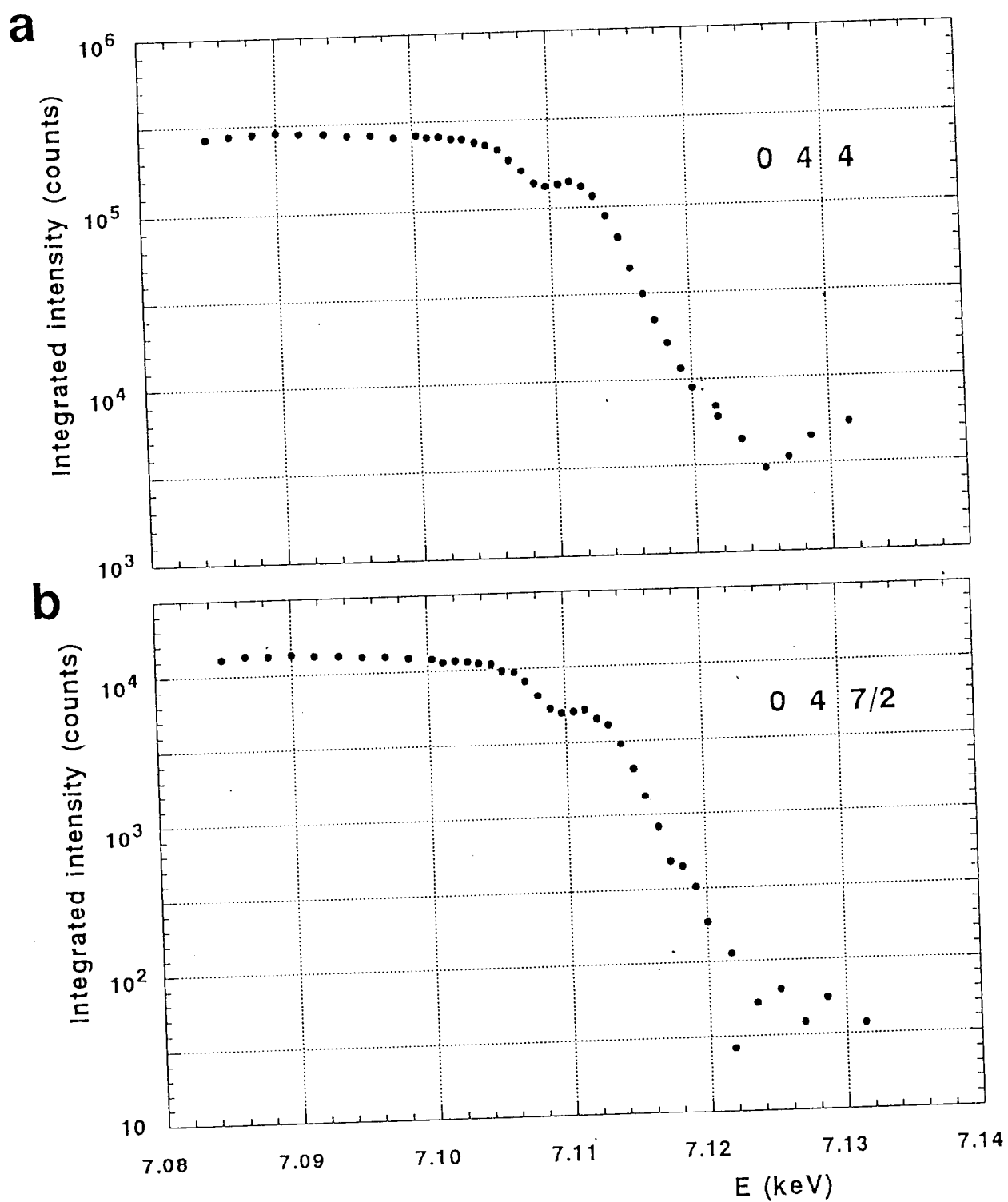


図 8-6 基本反射と超格子反射の積分強度のエネルギー依存性.

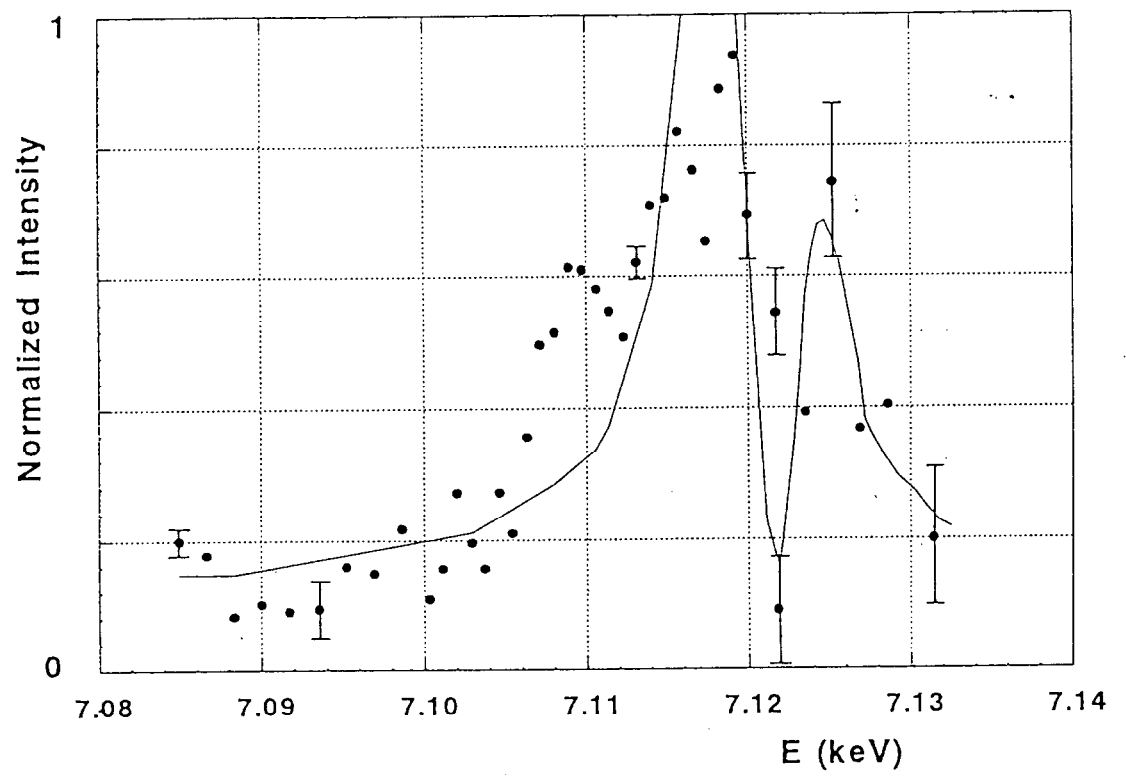


図 8-7 $0\ 4\ 7/2$ 超格子反射のエネルギー依存性.

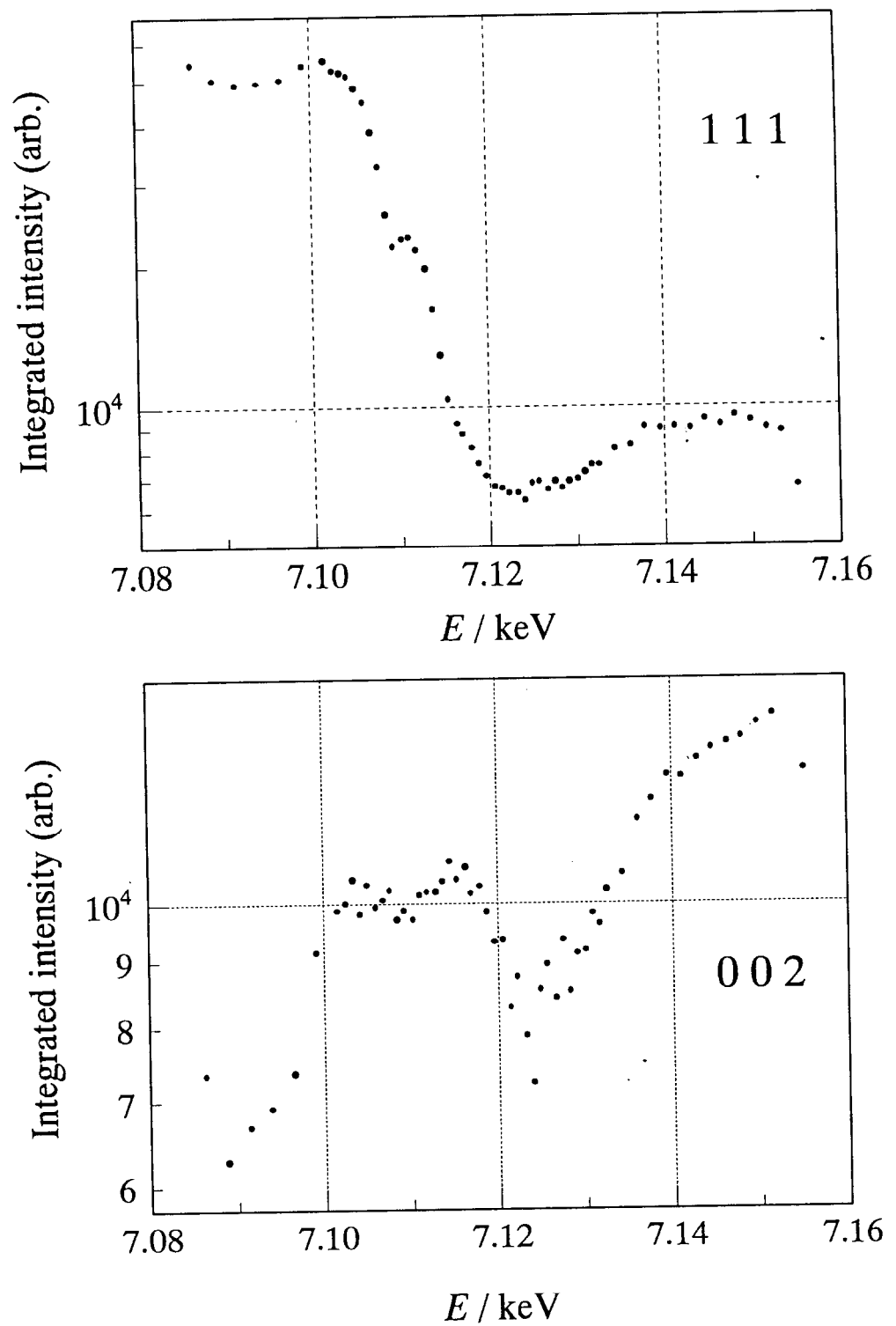
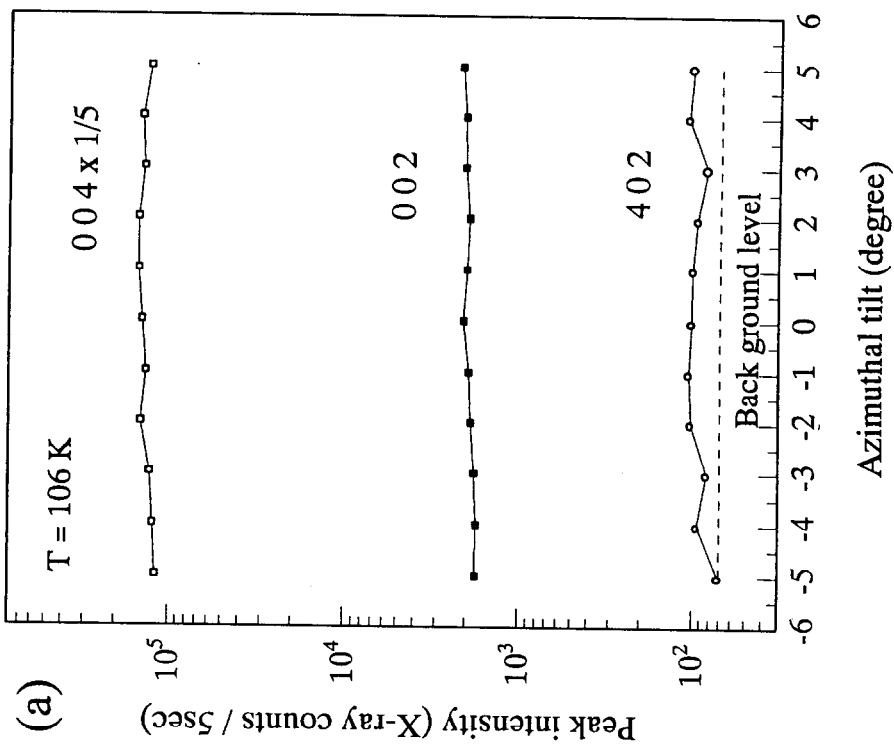


図 8-8 基本反射と禁制反射の積分強度のエネルギー依存性



$E = 7.145 \text{ keV}$

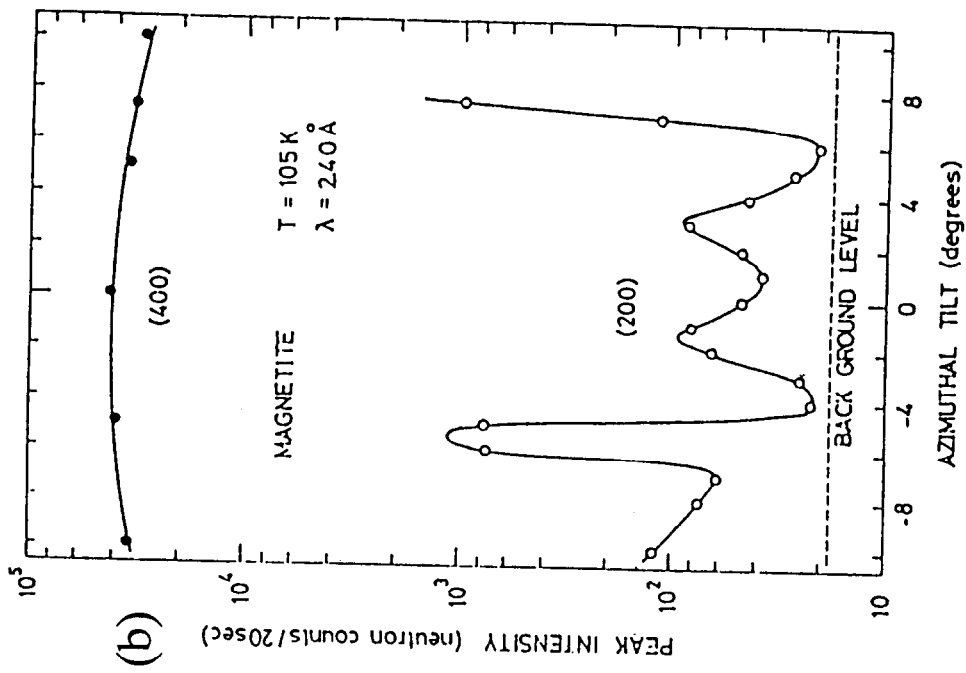


図 8-9 各反射における方位角依存性

(a) 放射光X線回折

(b) 中性子線回折⁶⁾

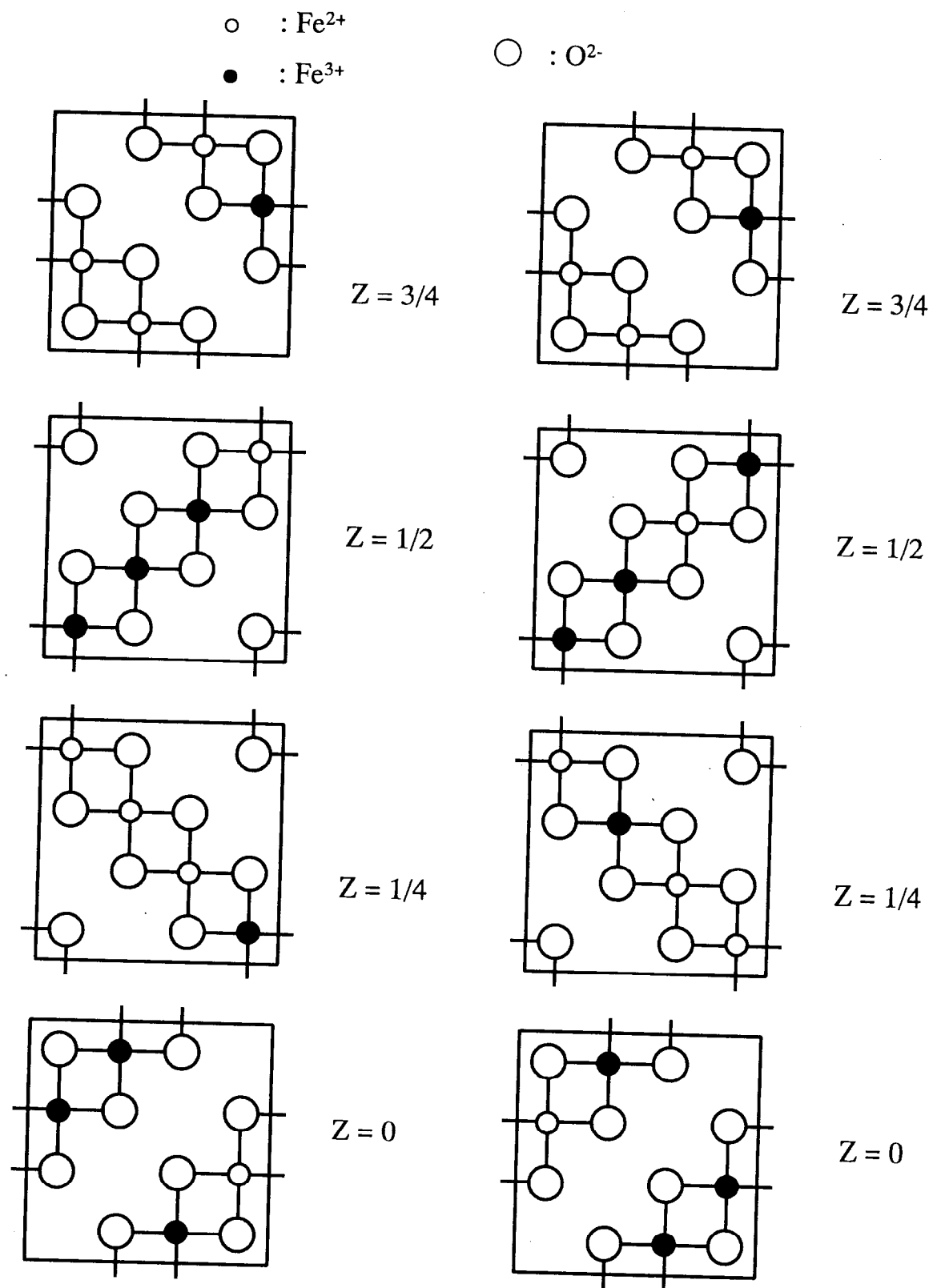


図 8-10 1:3 イオン配列モデルの模式図.

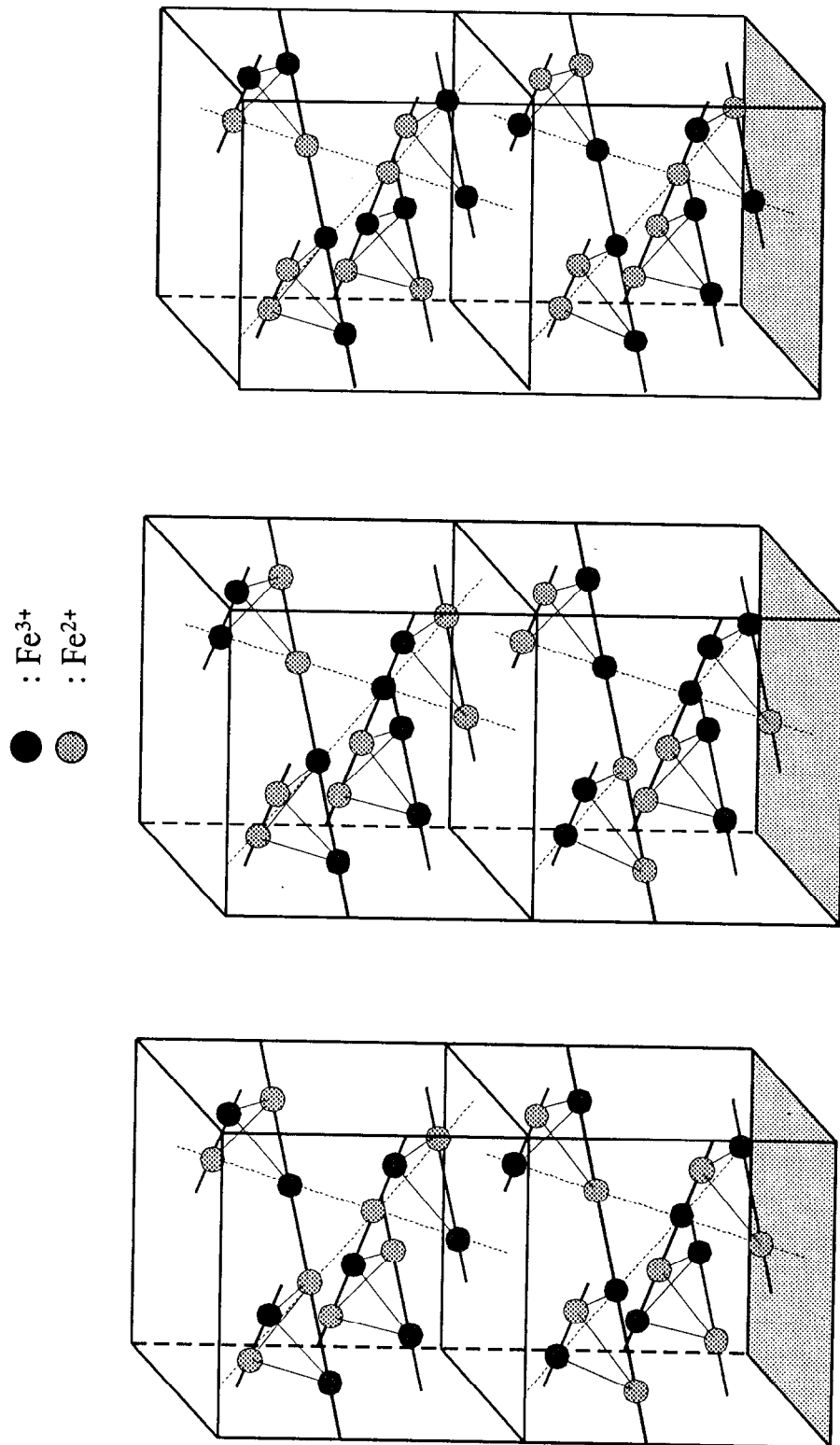


図 8-11 モデル計算に用いたBサイト中のイオン配列模式図

図 8-11

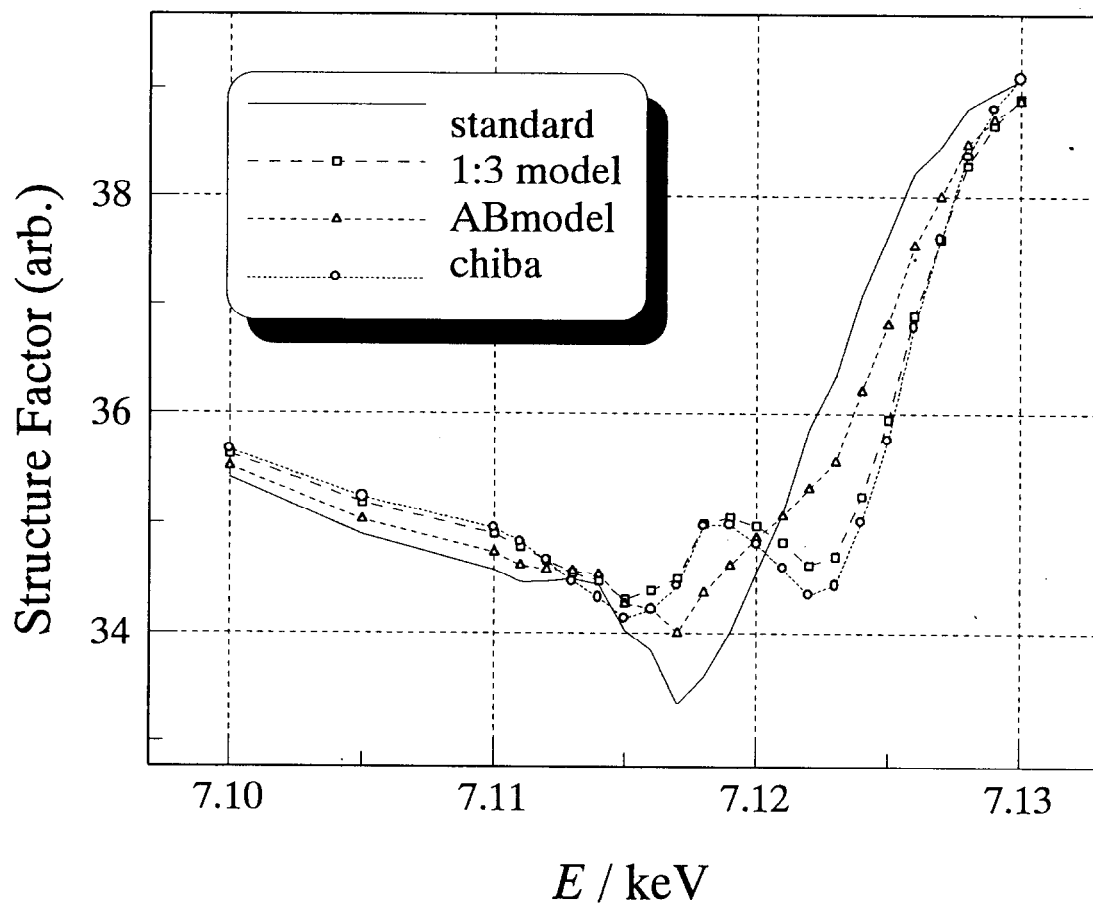


図 8-12 各イオン配列モデルで計算された $407/2$ 反射のエネルギー依存性.

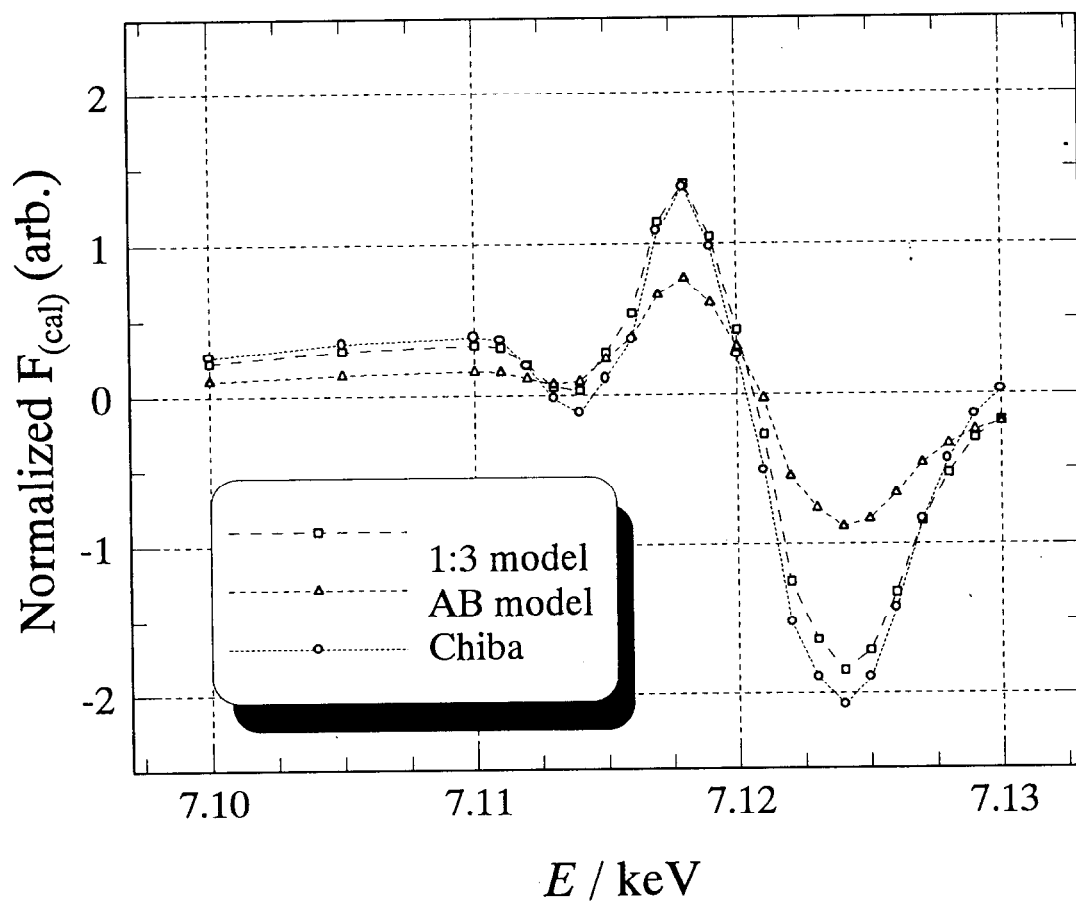


図 8-13 規格化された構造因子のエネルギー依存性.

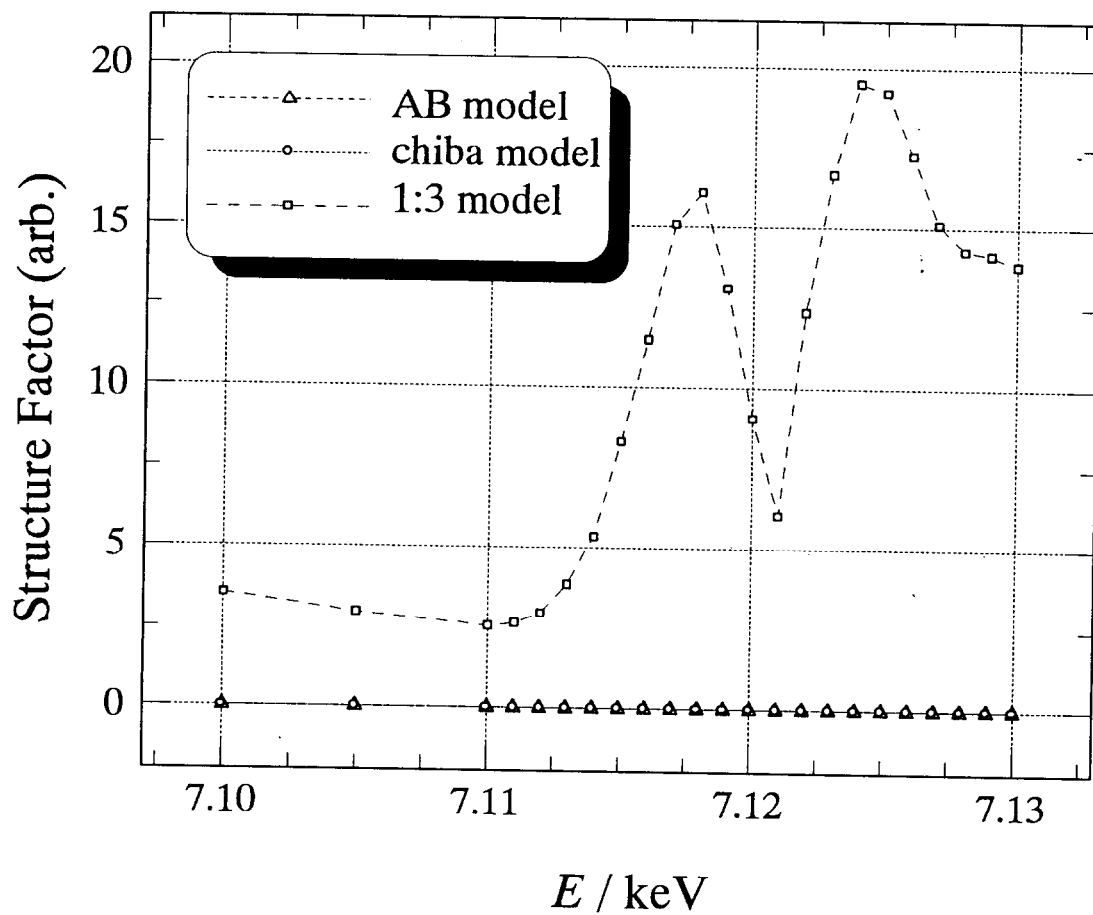


図 8-14 各イオン配列モデルで計算された 0 0 2 反射のエネルギー依存性.

第 9 章

総括

電荷整列相転移を示す混合原子価化合物のうち、マグネタイトは結晶中に 2 価と 3 価の Fe イオンを有しており、室温において高い電気伝導率を持つ。Verwey 転移温度では電荷秩序状態が形成されて絶縁体へと相転移を起こす。この電荷秩序状態のイオン配列については複雑な双晶形成が原因で決定的なモデルが提案されていない。電荷整列相転移は強い電子格子相互作用を考慮する必要がある、その複雑な相互作用には電氣的ばかりでなく磁氣的構造も深く関与している。イオン配列や磁気構造の知見を得ることは強相関電子系を理解する上でも重要である。

本研究では放射光 X 線を主な実験手段とした。マグネタイト系スピネルフェライトの X 線磁気円二色性および異常分散法により電荷秩序状態、磁気構造、相転移機構およびイオン配列について研究した。

第 1 章「序論」では、3d 遷移金属イオンの混合原子価化合物としてのマグネタイトの位置付けを示すと共に、マグネタイト系スピネルフェライトの特徴、磁気円二色性、X 線異常分散法に関する既往の研究を概説した。

第 2 章「試料」では、混合原子価化合物としてのマグネタイトの原子挙動、特に Verwey 転移と結晶構造との関係に触れ、電荷整列相転移機構の理解に必要な結晶構造と磁気構造の重要性に触れた。磁気円二色性 (XMCD) スペクトルに対して配位感受性を示す各種スピネル型フェライトと Fe の価数選択性を示すマグネタイト系 Ni フェライトの合成と結晶評価について述べた。またマグネタイト低温相 X 線回折実験で用いた 4 試料についても、その合成法と X 線単結晶構造解析による結晶評価について述べた。

第 3 章「実験装置」では、XMCD および原子価差コントラスト実験における測定器系システムの重要性について触れ、本研究で利用した放射光実験ステーション BL-3A, BL-10A

とそれぞれのステーションで用いた透過型移相子と低温装置について述べた。

第4章「 Fe^{2+} , Fe^{3+} イオン間での原子価差コントラスト法の導入」では、放射光 X 線異常分散効果を利用した原子価差コントラスト法の原理を示した。混合原子価化合物中の価数の異なるイオンが X 線散乱能の大きな差で区別できることから、X 線構造解析法の拡張を行った。吸収端近傍での構造解析からマグネタイト中の A, B サイト間で原子価差が観測でき、原子価差コントラスト法の有効性を確認した。

第5章「XMCD 測定による Fe^{2+} の席占有アサインメントと磁気構造」では、マグネタイトの XMCD 実験について述べた。B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在と磁気構造を明らかにするために、XMCD スペクトルのサイトとイオンの帰属を決定した。マグネタイトの前吸収端に現れる XMCD スペクトルが、A サイト中の Fe^{3+} の寄与であることを明らかにした。また、Ni を含むマグネタイト固溶体の XMCD 測定から、主吸収端 XMCD シグナルが B サイト中の Fe^{2+} と Fe^{3+} によることが分かった。以上の電子遷移には A-O-B 間の超交換相互作用が存在し、酸素の 2p 軌道を介した 3d-4p 軌道の混成が重要な役割を果たしていることが分かった。

第6章「Verwey 転移近傍でのマグネタイト超格子反射の臨界散乱」では、Verwey 転移温度 T_V 近傍での超格子反射強度の温度依存性について論じた。複雑な双晶構造を伴って相転移するマグネタイトに対し、格子内ひずみを緩和するために Ni を添加した。その結果、化学量論組成のマグネタイトとは明瞭に異なり、 T_V 以下で基本反射にも超格子反射にもプロファイルの分裂は観察されなかった。その回折強度の温度依存は可逆的であり、相転移前後で系統的な単結晶回折実験を行う道が開けた。

第7章「低温単結晶構造解析と原子変位モデルの構築」では、 T_V 以下で Ni 添加マグネタイト試料の 3 次元回折強度測定を行い、マグネタイト低温相の対称性を論じ、原子変位モデルを構築した。格子定数、消滅則および強度分布の解析から、orthorhombic の対称性をもつ、 Δ_g モードと類似した原子変位モデルが得られた。更に、鉄イオンの変位に敏感な超格子反射強度の解析からも、本実験結果の変位モデルが支持できることを示した。

第8章「原子価差コントラスト法によるマグネタイト電荷規則配列の検証」では、電荷秩序状態の直接観察と配列モデルの構築を行うことを目的として、単結晶マグネタイトを用いて低温相超格子反射や禁制反射強度のエネルギー依存性を調べた。超格子反射のエネルギー依存性から、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の z 方向での規則性が観察された。また禁制反射のエネルギー依存性からは原子価差コントラストで Verwey order が有効でないことを示した。超格

子反射と禁制反射の原子価差コントラストのモデル計算により、今回提案した $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:3$ (または 3:1)配列モデルが各反射のエネルギー依存性をもつ反射の回折強度をよくを再現することを示した。

第 9 章「総括」では、本研究における結果を総括すると共に、今後の研究課題と展望についてまとめた。

以下に今後の課題と展望について述べる。原子価差コントラスト法の研究対象は混合原子価化合物での電荷分布である。本研究で電荷整列状態が観察されたことから、その手法は非常に有力である。また原子価差コントラスト法は遷移金属ばかりでなく異価イオンをとり得る希土類元素へとその適用範囲を広げられる利点を持つ。しかしながら混合原子価化合物の電荷整列相転移という非常に興味深い物性には非常に強い電子格子相互作用が常に存在するため、転移とともに結晶中に格子ひずみが生じる。強相関電子相関と呼ばれている物性には電子や磁気の相互作用が複雑に絡み合っており、これらの物性をより正確に知るためには種々の制御が必要になるものと思われる。本研究ではマグネタイトにおいて電荷規則配列のモデルを提案したが、より精密にイオンの座標を求めようとする場合には磁区制御等の配慮が必要になる。室温においては B サイト中の Fe^{2+} は速い電子ホッピングにより Fe^{3+} に容易に変化し、その結果マグネタイトは電氣的ばかりでなく磁氣的にも安定している。3d 遷移金属の場合にはその磁気構造がイオン種によって大きく変化するため、当然 Verwey 転移と特殊な物性の発現に深くかかわってくる。不純物添加により格子内ひずみが緩和することから、その試料を用いて磁場制御すれば、より詳しく電荷整列相転移機構を解明することが出来ると思われる。

謝辞

本研究の遂行にあたり応用セラミックス研究所 佐々木聡助教授には全面的な支援をいただきました。実験手法や解析データの考察に関して早くから一研究者としてみなしていただき、また貴重な議論をしていただきました。これらの経験を今後の研究に対する財産として活かしていきたいと思います。厚く御礼申し上げます。

本論文を審査していただき、また有益なご助言をしていただいた応用セラミックス研究所 教授 川副 博司先生、同教授 阿竹 徹先生、同助教授 石沢 伸夫先生、同助教授 垣花 真人先生に厚く御礼申し上げます。

本実験の一部は文部省高エネルギー加速器研究機構・放射光実験施設 BL-10A, BL-3A にて行われました。BL-10A におきましては田中雅彦助手より全面的な協力をいただきました。特に本実験で必要不可欠な高分解能と測定精度を保持するためのメンテナンス等に有形無形の援助をいただきました。BL-3A におきましては森丈晴技官より光軸調整や XMCD 測定の援助をいただきました。透過型位相子の設置には作成者の平野馨一助手の協力をいただきました。XMCD 実験では終始良質な円偏光を生成するための計算等の協力をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。低温実験に使用した合成マグネタイト単結晶は、同研究所の河田洋助教授より提供していただきました。水熱合成マグネタイト単結晶は工業技術院・地質調査所の月村勝宏研究員より頂き、また水熱合成法のノウハウを助言していただき、装置の貸与などの便宜を図っていただきました。ここに深く感謝いたします。

応用セラミックス研究所の斎藤文一 COE 研究員には XMCD 実験において多大な援助をいただき、また本論文を精読していただきました。特に XMCD 専用の希土類磁石の設計や、スペクトル解析における貴重な議論をしていただきました。心から感謝いたします。佐々木研究室の山脇康知君には低温装置に関しする豊富な知識を生かした様々な助言と低温実験の協力をいただきました。大久保浩一さんには XMCD スペクトル測定用制御プログラムの作成に協力していただきました。吸収実験に関する粉末試料のほとんどは花島隆泰君と溝渕拓君に協力いただきました。北尚憲君と鴻池友紀子さんには実験、研究内外での様々な支援をいただきました。深く感謝いたします。また実験初期から支援していただいた佐々木研究室 OB の杉岡直矢君、沖田篤君、松本賢治君にも心から感謝します。

最後に本研究を進めるにあたり全面的な支援と絶え間ない激励をいただいた両親および家族にこの場をかりて心から感謝の意を述べさせていただきます。

発表論文

- [1] "Evidence of charge ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} in magnetite observed by synchrotron X-ray anomalous scattering."
T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka: Am. Mineral. 84 (1999) 294.
- [2] "Valence-difference constant measurements utilizing X-ray anomalous scattering."
S. Sasaki, T. Toyoda, K. Yamawaki and K. Ohkubo: J. Synchrotron Rad. 5 (1998) 920.
- [3] "Determination of cation distribution in Mn-Zn-Fe ferrite by X-ray anomalous scattering."
A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda and H. Koinuma: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3441.
- [4] "X-ray diffuse scattering study of magnetite by the valence-difference contrast method."
T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2247.
- [5] "Occupancy and X-ray magnetic circular dichroism of Mn-Zn-Fe ferrites."
A. Okita, T. Toyoda, S. Sasaki, K. Hirano and T. Mori: Photon Factory Activity Report 14 (1997) 32.
- [6] "Study of the Verwey transition in magnetite by resonant X-ray scattering at Fe K edge."
T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka: Photon Factory Activity Report 14 (1996) 189.
- [7] "Observation of the Huang scattering related to the Fe^{2+} : Fe^{3+} distribution in Fe_3O_4 ."
T. Toyoda, S. Sasaki and M. Tanaka: Photon Factory Activity Report 13 (1996) 30.
- [8] "Estimation of experimental f' for ferric and ferrous ions."
S. Sasaki, T. Toyoda, T. Mori and M. Tanaka: Photon Factory Activity Report 12 (1995) 30.
- [9] "Site- and Valence-selective study on the origin of Fe peaks in X-ray magnetic circular dichroism of Ni ferrites, $\text{Fe}[\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$."
F. Saito, T. Toyoda, T. Mori, M. Tanaka, K. Hirano and S. Sasaki: Physica B *submitted*.

付録 A.

Ni 添加マグネタイトの転移エントロピーと臨界散乱

A.1 序論

結晶の相転移を考えると、通常その種類を大きく 2 つに分類することが出来る。1 つは相転移点近傍においてある特定のフォノンモードの振動数が極端に小さくなる、いわゆるソフトモードが発生し、そのモードの原子変位によって相転移が引き起こされる変位型相転移である。もう 1 つは空間的に 2 つ以上の安定位置が存在しており、それぞれの安定位置を好む原子の存在確立によって表される秩序-無秩序型相転移である。前者の典型的な例は KMnF_2 であり^{1,2)}、中性子回折実験によるフォノンモードの減少として捕らえられている。また後者の例は ND_4Br で観察されている³⁾。しかしながらフォノンとスピンの両方が重要な働きをして相転移する場合もある。これは NH_4Br の結晶相転移で観察されている⁴⁾。マグネタイトの Verwey 転移では電荷の秩序化とともに原子変位による対称性の低下がもたらされていることが本論文にも示されている。そのため、この相転移機構には 2 つのうちのどちらが寄与しているかを限定することは困難であると思われる。Fujii 等は中性子回折実験において $801/2$ 反射のエネルギー変化から、この相転移が変位型よりもむしろ秩序-無秩序型であることを示した⁵⁾。しかしながらこのとき現れた超格子反射の臨界散乱が磁気的な揺動によってではなく原子変位が主な要因となっていると報告している。このようにマグネタイトの相転移機構には複雑な要因が重なっており、解釈が複雑なものとなっている。そこで本実験で用いた Ni 添加マグネタイトの不純物量と転移点による転移エントロピーの算出、および臨界散乱強度プロファイルからこれらの情報の抽出を試みた。

A.2 転移エントロピー

相転移による電荷秩序を考えた場合の、この規則化では最も安定したエネルギー状態が達成されている。つまりイオンの秩序化を起こすことで自由エネルギー U を最低にしていることが考えられる。この場合の秩序化の度合いを示す混合エントロピーは秩序変数 s ($=2[p - 1/2]$) を用いて表すと、

$$R \ln W \quad (\text{A.1})$$

$$W = \left(\frac{N!}{(N[1+s]/2)!(N[1-s]/2)!} \right)^2$$

となる。ここで R は気体定数、 p は $[\text{Fe}^{2+}]$ サイトにある Fe^{2+} イオンの割合であり、完全に乱雑なときは $p = 1/2$ となる。一般に完全な秩序—無秩序型 2 次相転移での転移のエントロピーは $2R \ln 2$ ($11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) となる。一方、1 次の相転移である Verwey 転移の場合、転移のエントロピーは $R \ln 2$ となることが予想される。化学量論組成のマグネタイトと不純物添加マグネタイトにおける転移エントロピーは比熱測定実験から見積もられている。表 A.1~4 に各比熱測定実験から得られた転移点と転移のエントロピーを示す。図 A.1 にはこれらをまとめた不定比性、ドーブ量に対する転移のエントロピーを示す。化学量論組成のマグネタイトでは $R \ln 2$ よりも大きな値の転移エントロピーが得られている。また、この結果には転移エントロピー値にも相転移温度と同様の不純物量依存性が示されている。すなわち $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の $x = 0.012$ 付近を境に転移エントロピー値に大きな変化が現れ、転移温度から転移エントロピーを推定することが可能であることを示している。本研究で用いた $\text{Ni}_{0.018}\text{Fe}_{2.982}\text{O}_4$ の場合 $T_v = 116 \text{ K}$ であり、およそ $4 \sim 6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の範囲に相当する。これは $R \ln 2$ とほぼ同じオーダーであり、1 次の相転移に近い値である。

A.3 臨界散乱⁶⁾

次に相転移機構の違いによる X 線散乱強度分布について考察する。変位型相転移におけるソフトモードは X 線散漫散乱強度分布を観察することで観察できる。散漫散乱強度はフォノンの振動数の 2 乗に逆比例し

$$I_D = I_e N k_B T \frac{|F_{q_0 s_0}(K)|^2}{A(T - T_C)} \quad (\text{A.2})$$

$$K = K_h \pm q_0$$

となる。このとき波数ベクトル q_0 のフォノンが凍結する場合には、散漫散乱の強度 I_D は、高温側から転移温度 T_C に近づくにつれて増大する。この散漫散乱の強度式にはその時々温度における構造因子 F があるために強度変化が $(T - T_C)^{-1}$ に比例するだけではソフトモードの存在の証拠とはならないことに注意する必要がある。

秩序－無秩序型の相転移の場合、秩序状態を記述するためにイジング・スピン (Ising spin) $\sigma_n = \pm 1$ を導入する。そしてこのイジングスピン間の相互作用を考えることで X 線強度変化を説明することが可能となる。イジングスピン間の揺らぎは振幅の 2 乗の統計平均 $\langle |\sigma_q|^2 \rangle$ で与えられ

$$\langle |\sigma_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{k_B (T - T_C) + (J_q - J_{q_0})} \quad T > T_C \quad (\text{A.3})$$

と表される。ここで J_q は σ_n と $\sigma_{n'}$ との相互作用 $J_{nn'}$ のフーリエ変換で与えられるスピン間の相互作用である。 $q = q_0$ では $\langle |\sigma_q|^2 \rangle = T / (T - T_C)$ となり、転移点 T_C で振幅 σ_q の揺らぎの 2 乗平均が発散する。 $q = q_0 \pm \Delta q$ では、 $T = T_C$ でも式 (A.3) の分母はゼロにならず、 $\langle |\sigma_q|^2 \rangle$ は発散することなく有限な値を持つ。この模式図を図 A.2 に示す。

このように相転移機構の違いによって Bragg 点からの強度分布は変化する。Bragg 点近傍の強度を温度の関数として観察することからも相転移機構の分類が行える。図 A.3 に Ni 添加マグネタイトの $407/2$ 反射での臨界散乱強度を示す。また T_V 付近の強度にフィッティングした場合の結果を図 A.4 に示す。積分強度の温度依存性は Bragg 点における強度変化とほぼ同一傾向を示した。また $T/(T - T_V)$ の関数でフィッティングを行ったところ、発散の漸近線で示される転移点は 115.78 K となった。この値は SQUID 測定から得られた 116 K と良い一致を示している。次に Bragg 点付近の強度変化に注目した。図 A.5 に $q = q_0$ と $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ について強度の温度依存性をプロットした。その結果、 $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ では秩序－無秩序型から予想される強度変化とは異なり、温度低下に伴い単調に増加する強度変化を示した。原子価差コントラスト法による強度測定では $407/2$ 反射には原子変位 + 電荷秩序の両方の寄与が働いていることが示されたが、臨界散乱からは変位による強度変化が主に現れる結果となった。つまり $407/2$ の臨界散乱は原子の振動モードの揺らぎに対応していることとなる。

T_V においては電荷の秩序化が生じていることから明らかなように Fe^{2+} と Fe^{3+} の秩序パラメータ等の物理量を求めることは相転移機構を論じる上で重要である。その場合原子価差コントラスト法を用いた 002 禁制反射強度の q 依存性を測定することで可能であろう。この場合、強度には Fe^{2+} と Fe^{3+} の秩序化の度合い、すなわち秩序パラメータそのものが反映される。すなわち 002 反射の Bragg 点の強度変化そのものが秩序パラメータを反映することとなり、相転移に与える電荷秩序化の効果のより詳細な情報を与えるものと思われる。

参考文献

- 1) V. J. Minkiewicz, Y. Fujii and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 443.
- 2) K. Gesi, J. D. Axe and G. Shirane : Phys. Rev. B5 (1972) 1933.
- 3) Y. Yamada, Y. Noda, J. D. Axe and G. Shirane : Phys. Rev. B9 (1974) 4429.
- 4) H. Terauch, Y. Noda and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. 32 (1972) 1560.
- 5) Y. Fujii, G. Shirane and Y. Yamada : Phys. Rev. B11 (1975) 2036.
- 6) 寺内 暉 : 「物質の構造とゆらぎ」 (丸善).
- 7) S. Takai, Y. Akishige, H. Kawaji, T. Atake and E. Sawaguchi : J. Chem. Thermodynamics 26 (1994) 1259.
- 8) J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, R. Argon, J. Spalek and J. M. Honig : Phys. Rev. B43 (1991) 8461.
- 9) E. Gmelin, N. Lenge and H. Kronmuller : Phys. Statue Solidi A79 (1983) 465.
- 10) A. Kozlowski, Z. Kakol, D. Kim, R. Zalecki and J. M. Honig : Phys. Rev. B54 (1996) 12093.
- 11) R. W. Millar : J. Am. Chem. Soc. 51 (1928)215.

表 A.1

化学量論組成の Verwey 転移点と転移エントロピー

T_v (K)	ΔS_v (J/mol K)	Sample	Condition	Reference
123.8	6.16	Fe_3O_4 , single crystal	adiabatic	Takai <i>et al.</i> 1994 ⁷⁾
123.6	6.24	Fe_3O_4 , single crystal	adiabatic	Gmelin <i>et al.</i> 1983 ⁹⁾
121.0	5.80	Fe_3O_4 , single crystal	adiabatic	Kozlowski <i>et al.</i> 1996 ¹⁰⁾
120.8	5.98	Fe_3O_4 , single crystal	relaxation	Shepherd <i>et al.</i> 1991 ⁸⁾
114.0	4.39	Fe_3O_4 , natural crystal	relaxation	Millar <i>et al.</i> 1928 ¹¹⁾

表 A.2

マグネタイト不定比組成の転移点と転移エントロピー⁸⁾

T_v (K)	ΔS_v (J/mol K)	Sample
120.4	5.80	$\delta = 0.0002$
119.4	5.60	$\delta = 0.0007$
114.9	5.30	$\delta = 0.0017$
109.7	4.00	$\delta = 0.0035$
97.5	1.73	$\delta = 0.0049$
95.0	1.63	$\delta = 0.0068$
89.0	1.78	$\delta = 0.0096$
81.5	1.08	$\delta = 0.0121$

 $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$, single crystal

表 A.3 Zn 添加マグネタイトの転移点と転移エントロピー ¹⁰⁾

T_v (K)	ΔS_v (J/mol K)	Sample	
119.0	5.30	$x = 0.002$	b
116.0	3.30	$x = 0.005$	b
110.7	4.20	$x = 0.011$	a
88.5	2.00	$x = 0.028$	a
83.5	0.75	$x = 0.036$	a
$\text{Fe}_{3-x}\text{ZnO}_4$, single crystal			

表 A.4 Ti 添加マグネタイトの転移点と転移エントロピー ¹⁰⁾

T_v (K)	ΔS_v (J/mol K)	Sample	
120.6	5.90	$x = 0.0025$	b
120.0	5.20	$x = 0.0032$	b
119.8	5.90	$x = 0.0040$	a
114.4	4.80	$x = 0.0065$	a
112.9	4.80	$x = 0.0075$	a
114.0	3.50	$x = 0.0097$	b
95.0	1.20	$x = 0.0235$	b
$\text{Fe}_{3-x}\text{TiO}_4$, single crystal			

a: adiabatic technique

b: relaxation technique

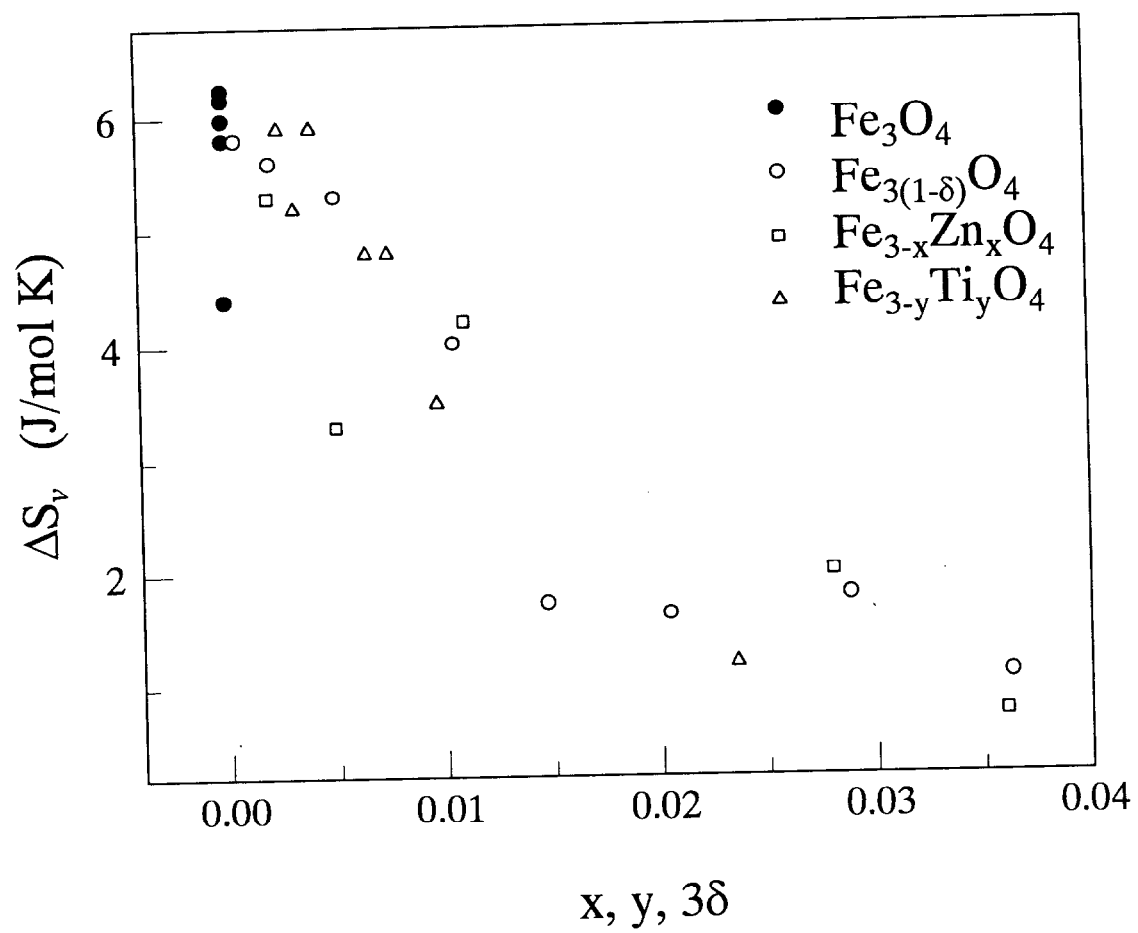


図 A.1 転移エントロピーの不定比およびドーピング量依存性

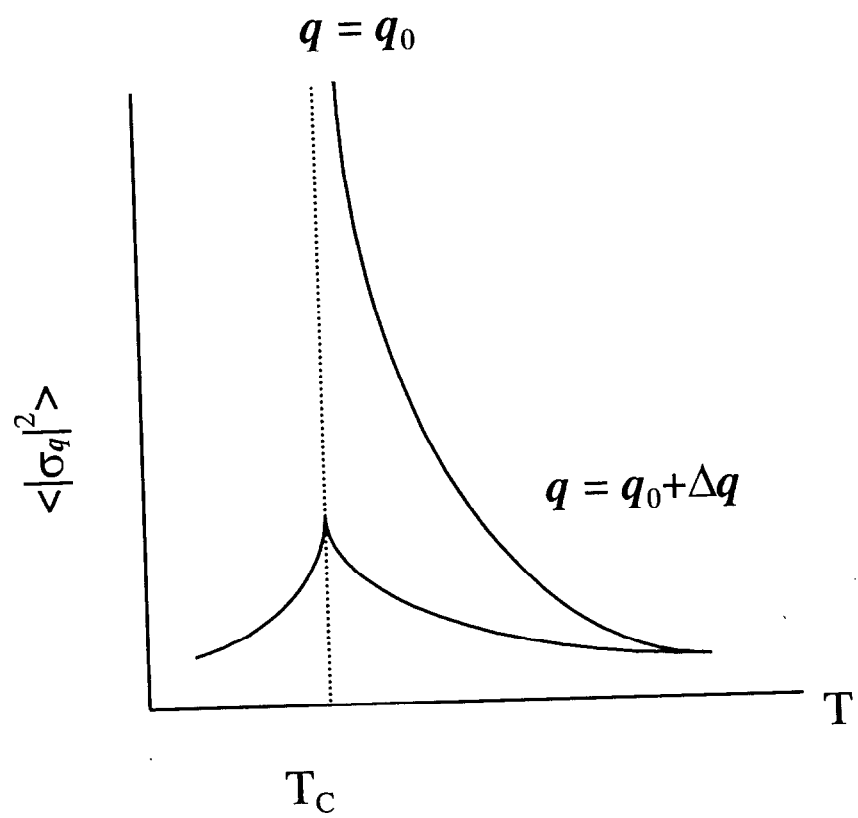


図 A.2 転移エントロピーの不定比およびドープ量依存性

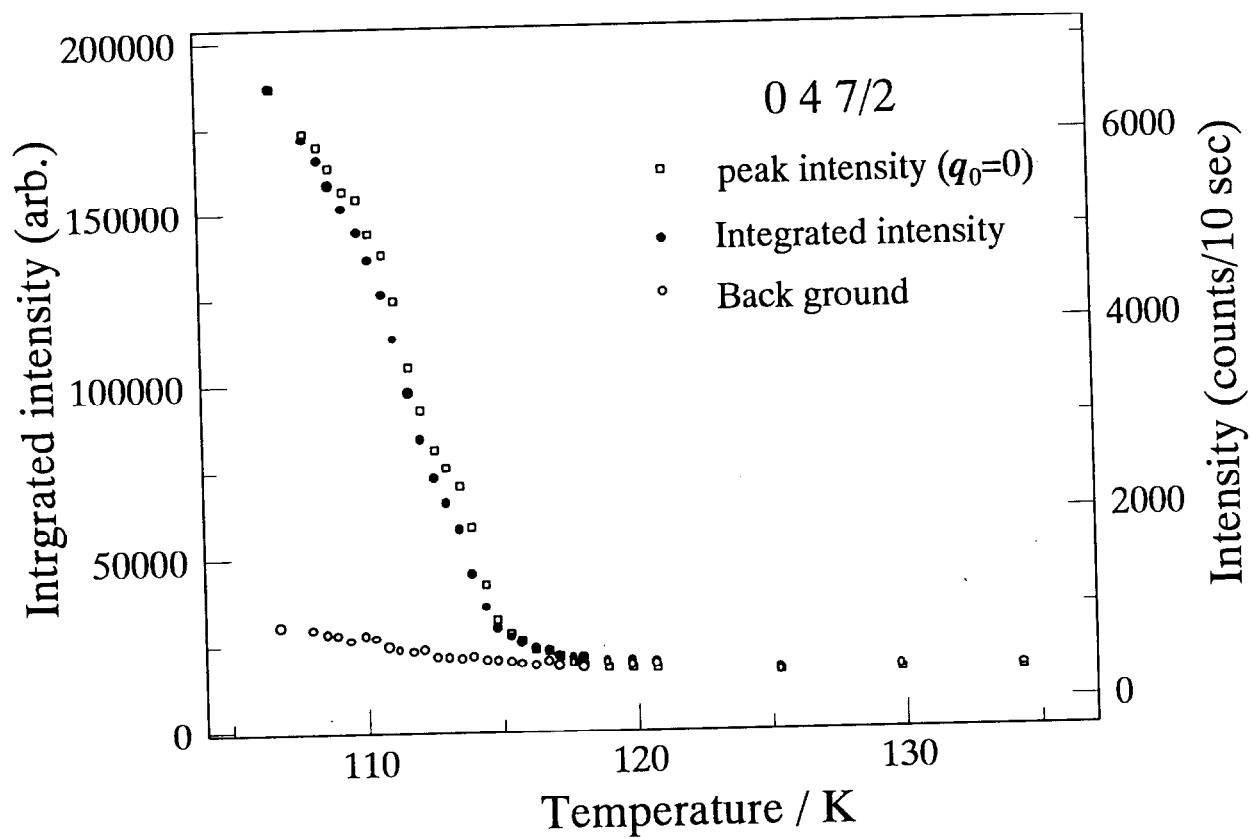


図 A.3 散乱強度の q ベクトル依存性模式図

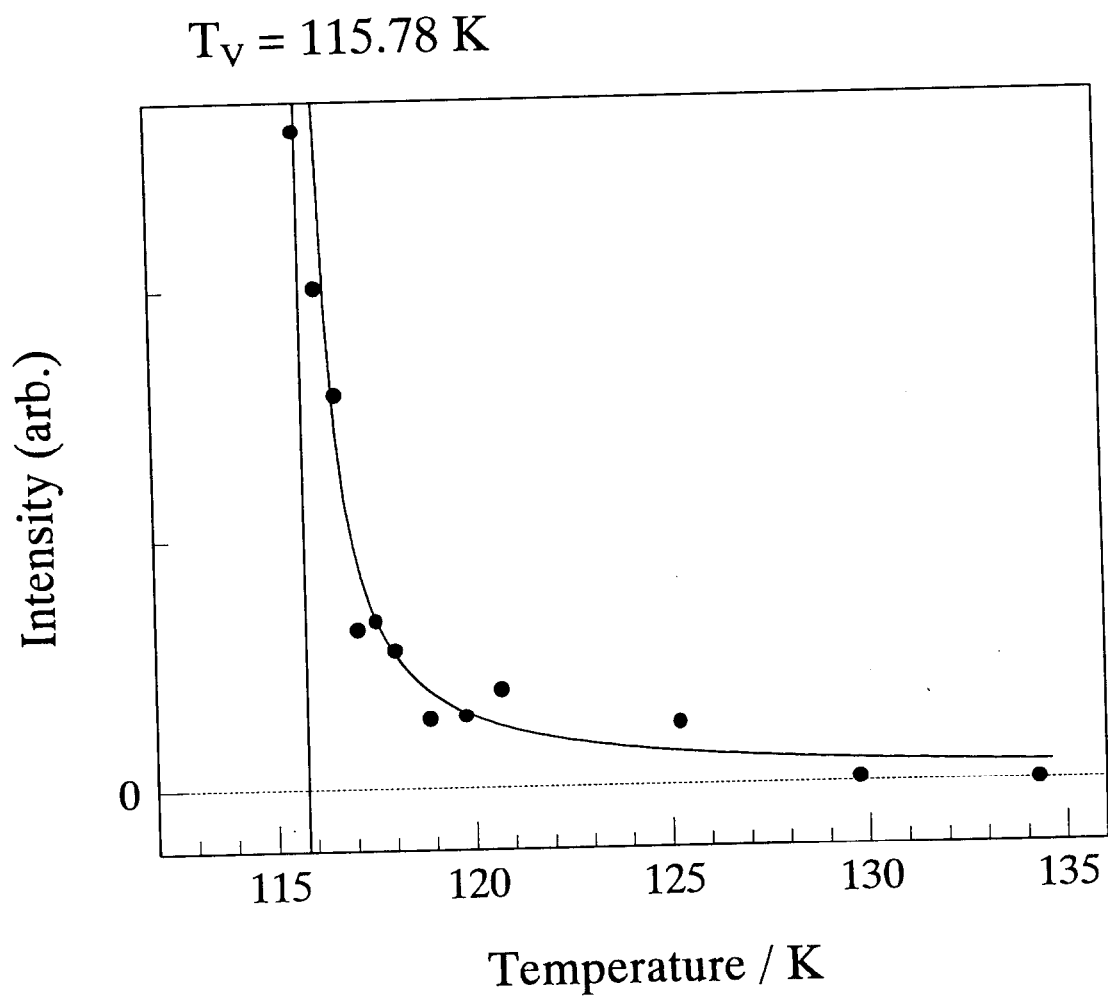


図 A.3 臨界散乱強度のフィッティング結果

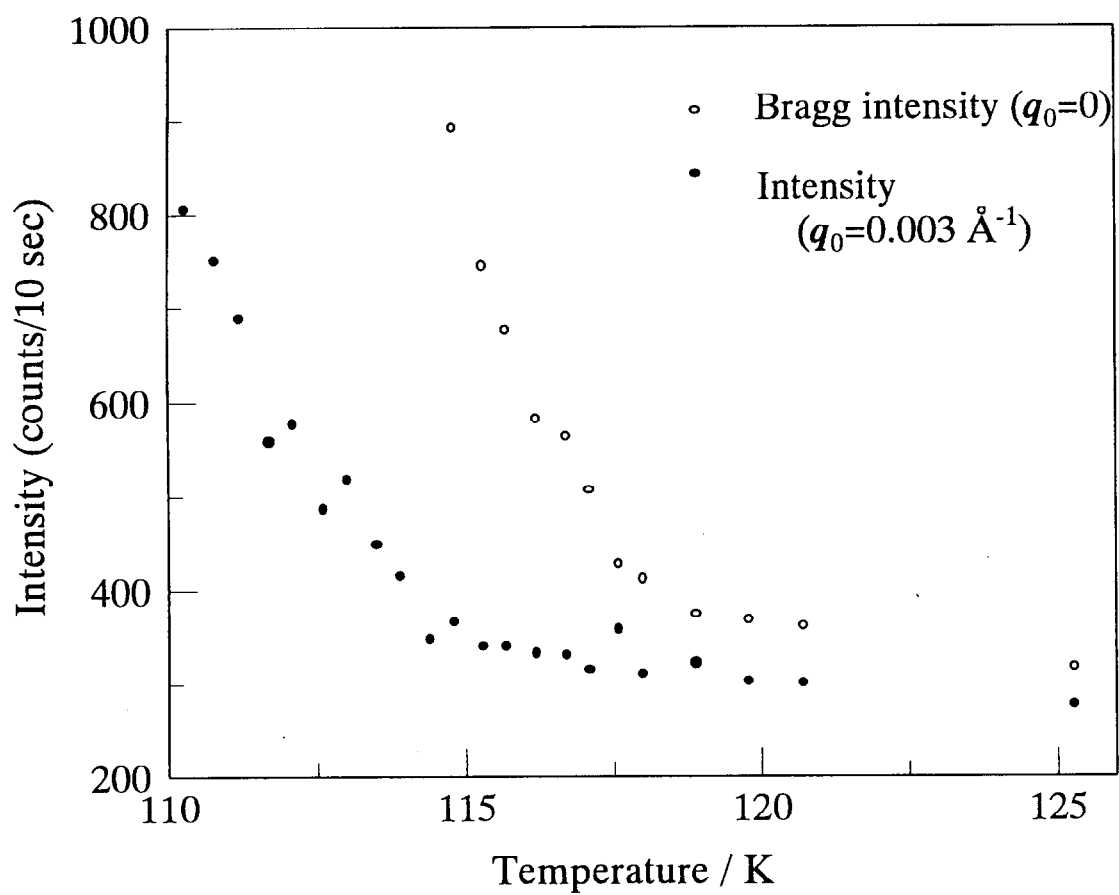


図 A.1 Ni 添加マグネタイトの q ベクトル依存性

付録 B.

電荷秩序配列モデルによる格子エネルギー差

B.1 序論

あるイオンモデルが、ある物質を生成することが可能であるかどうかの検証は、その物質の Born-Haber cycle による生成エンタルピーを求めることで可能となる。マグネタイトの場合



と書き表せられ、その生成エンタルピーは

$$\Delta H_f^\circ = 3\Delta H_{\text{vap}}^\circ + 2\Delta H_{\text{diss}}^\circ + \Delta H_{\text{EA}}^\circ + \Delta H_{\text{ion}}^\circ + U \quad (\text{B.2})$$

$$H_f^\circ(298) = -1117 \text{ kJ/mol}$$

となる。ここで式 (B.2) の第1項は鉄の気化、第2項は酸素の気体原子への解離、第3項は酸素原子の酸素イオン生成、第4項は鉄のイオン化エネルギー、第5項は気体イオンからの $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の生成エネルギーに対応している。今、電荷秩序配列によるエネルギー差を考えた場合、組成式等の変化はないために第5項の格子エネルギーについて考察すれば良い。

イオン結晶の場合、結晶は正負の電荷をもつイオンが3次元的に配列して成り立っているとしてみなせる。このとき結晶中のエネルギーは大きく以下の3つに分類できる。

- 1) クーロン力による静電的な吸引および反発エネルギー
- 2) 隣接イオンの重なり合う外部電子密度間の反発によって生じるエネルギー
- 3) 各種の微小エネルギー。（主として van der Waals エネルギーとゼロ点振動エネルギー）

このようなエネルギーを考慮することで化合物の生成エンタルピーがかなり正確に計算できることは注目に値する。またこの概念を導入することによって、それぞれの物質のとり構造の特徴が理解できる。このなかで結合エネルギーの主な寄与は静電的なエネルギー (Madelung energy) である。

いま i と j のイオンを考えた場合、それらの間の静電エネルギー $U_{ij}(J)$ は

$$U_{ij} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (B.3)$$

で表せる。ここで Z は電荷, r_0 はイオン間の距離である。結晶の静電エネルギーはそれらすべてのイオン間で生じるエネルギーの和で表されるため、

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (B.4)$$

となる。しかしながら正確な値を計算するには有限の距離で打ち消すことは正しくなく、一般に無限級数となる。そこでイオンの静電エネルギーの計算には Ewald の方法が最も良く用いられる。

B.2 Ewald の方法

Ewald の方法では周期的境界条件を用いることで基本セル以外はレプリカモデルとして取り扱う。よって1つのイオンに対する他のイオンのクーロン力はすべてのレプリカ内のイオンからの寄与の足し合わせたものとなる。一般に基本セルは単結晶の単位胞に相当する。一辺の長さ L の基本区間内における座標 X のイオン i に対して、基本区間内の他の点電荷イオン j およびそれらの鏡像からのポテンシャル和は、(1)点電荷とその反対符号のがガウス曲線をもつ電荷分布との和が周期的に配列しているものとしたときの静電クーロンポテンシャルの項と、(2)点電荷と同じ符号でガウス曲線形の電荷分布が配列しているとしたときの静電クーロンポテンシャルの項との組み合わせで計算される。このときイオン i についても反対符号のガウス曲線形の電荷分布を与えて計算に組み込む(3)。このような方法を用いることにより事実上計算不可能な無限級数計算を計算可能としている。

これらの項を数式で表すと以下のようにになる。イオン i に作用する全体としてのクーロンポテンシャルは

$$\phi(r_i) = \phi_I(r_i) + \phi_{II}(r_i) + \phi_{III}(r_i) \quad (B.5)$$

である。ここで(1)に対応する静電クーロンポテンシャル $\phi_I(r_i)$ は

$$\phi_I(r_i) = z_i e^2 \sum_j z_j \sum_{n'} \frac{\text{erfc}(ar_{ij,n'})}{r_{ij,n'}} \quad (B.6)$$

で与えられる。ここで z_i, z_j はそれぞれイオン i, j の電荷数であり、 α はガウス型曲線の広がりを表すパラメータである。さらに

$$r_{ij,n} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - L\mathbf{n}| \quad (\text{B.7})$$

である。また補誤差関数 $\text{erfc}(x)$ は

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du \quad (\text{B.8})$$

である。(2)に対応する静電クーロンポテンシャル $\phi_{II}(\mathbf{r}_i)$ は逆格子空間での格子和でありフーリエ級数で表される。

$$\phi_{II}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\pi L} \sum_n \frac{\exp(-\pi^2 |\mathbf{n}|^2 / \alpha^2 L^2)}{|\mathbf{n}|^2} \times \left[\left\{ \sum_i z_i \cos\left(\frac{2\pi \cdot \mathbf{r}_i}{L}\right) \right\}^2 + \left\{ \sum_i z_i \sin\left(\frac{2\pi \cdot \mathbf{r}_i}{L}\right) \right\}^2 \right] \quad (\text{B.9})$$

最後にイオン i に対する反対符号のガウス曲線形電荷分布からの寄与は

$$\phi_{III}(\mathbf{r}_i) = -\frac{z_i^2 e^2 \alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.10})$$

で与えられる。また系全体のクーロンポテンシャルエネルギー(配置のエネルギー)は

$$\phi(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \{ \phi_I(\{\mathbf{r}\}) + \phi_{II}(\{\mathbf{r}\}) \} + \sum_i \phi_{III}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{B.11})$$

となる。

B.3 各イオン配列モデルによる格子エネルギー

第8章で用いた3つのイオン配列モデル(拡張ABモデル, 逆移相モデル, 1:3モデル)および Verwey モデルを用いて Ewald 法による格子計算エネルギーを行った。その結果, より安定な低エネルギー順から並べると Verwey モデル, 逆移相モデル, 1:3 モデル, 拡張 AB モデルの順でそれぞれの値は $-2913, -2912, -2909, -2907$ (kJ / mol) であった。これら4つモデル間での値はほぼ拮抗しており, 有意義な差は認められなかった。この結果は電荷秩序に伴うエネルギー変化は格子エネルギーの変化に対しては鈍感であり, 電荷秩序の駆動力としては秩序化以外の作用がより支配的であると考えられる。