

## SPring-8

# 硬X線光電子分光によるマグネタイトの謎の解明



田口 宗孝

Taguchi Munetaka

(奈良先端科学技術大学院大学/理化学研究所)

### 1 はじめに

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は、鉄を引き寄せる石として古代ギリシャ時代から既に知られていた。古代ギリシャの哲学者プラトンがその著書『イオン』にて、ローマ帝国の博物学者大プリニウスは著書『博物誌』にて、マグネタイトについて記述している。また「砂鉄」、「磁鉄鉱」、「パワーストーン」としても一般になじみ深い。このどこにでもあるマグネタイトは古くから基礎学術的研究がされてきた代表物質の1つである。結晶構造はスピネル型フェライトに属し、鉄イオンのみで構成される究極のフェリ磁性体といえるが、他のスピネル型フェライトとは異なる物性を示す。その最大の特徴は混合原子価状態(物質を構成する同種原子が異なる価数を持つ状態)をとり、かつ高温にて高い電気伝導率を持っていることである。もう1つの特徴はマグネタイトのみが Verwey 転移温度  $T_v \sim 123\text{K}$  にて強磁性を保ったまま電気抵抗率が急激に2桁増加して絶縁体へと転移することである<sup>1)</sup>。Verweyらは、この金属・絶縁体転移を、Bサイト上の  $\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  状態の電荷秩序状態の融解と解釈した<sup>2)</sup>。図1に示すように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は逆スピネル構造をとり、化学量論的組成では、四面体的に4つの酸素イオンに囲まれる8個のA格子点(Aサイト)に  $\text{Fe}^{3+}$  が入り、八面体的に6つの酸素イオンに囲まれる16個のB格子点(Bサイト)に  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が8個ずつ入る。1947年に Verwey が提唱したモデルでは、低温絶縁相ではBサイトの

$\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が秩序だって並んだ電荷秩序状態をとり、高温金属相ではその秩序状態が壊れすべてのBサイトFe原子が平均して  $\text{Fe}^{2.5+}$  の状態をとるとした。この相転移を一般に Verwey (フェルベ) 転移と呼んでいる。

しかしながら、Verwey 転移が発見されてから現在まで約80年にわたる広範な研究にもかかわらず、マグネタイトの金属・絶縁体転移の微視的記述は、固体物理学における最も重要な未解決問題の1つとなっている。例えば、Verweyによって提唱された Verwey モデルは後に複数の実験によって否定されている<sup>3,4)</sup>。最近の高分解能中性子散乱やX線粉末回折による構造研究<sup>5-7)</sup>からは、低温相における形式価数2価及び3価の電荷秩序状態は、二種類のBサイトFeイオン間で価数にしてわずか $\sim 0.3e$ しか

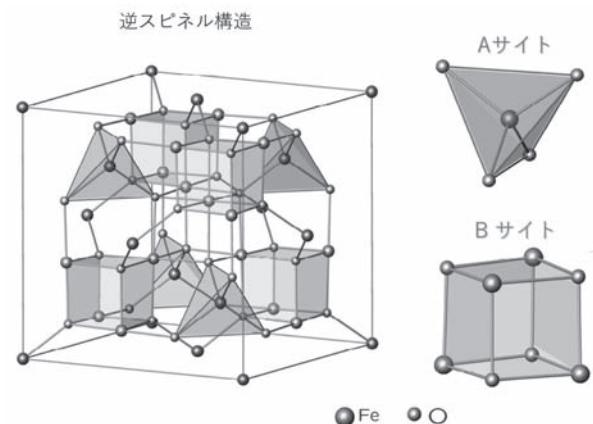


図1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の逆スピネル結晶構造

違いがないことが確認されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>には、この他にも数々の未解決問題が存在するが、次章ではまずそれらの詳細について要約しておこう。

## 2 マグネタイトにおける未解決問題

前章で述べたように、オリジナルの Verwey モデルに対して否定的な実験結果が多いこともあり、最近の理論研究では電荷秩序 Verwey 転移に伴う軌道秩序、マルチフェロイック、電荷秩序を伴う半金属性などの役割が注目されている<sup>8,9)</sup>。また、クーロン相互作用と長距離クーロン相関の役割も取り沙汰されているが、それらの観測されている電子状態との関係は依然として不明である。したがって、長年にわたる精力的な研究にもかかわらず、電荷・軌道秩序の起源、無秩序及び残留エントロピーの役割<sup>10)</sup>、電子の電荷輸送のメカニズム及び金属絶縁体転移を引き起こすミクロな相互作用の正確な記述など多くの基本的な問いに関して、依然として論争が続いている。

また最近では、低温絶縁相での単斜晶構造の研究では従来のものとは異なる秩序状態が提案され、新たな論争を引き起こしている<sup>7)</sup>。電荷秩序に関連する超格子構造が発見され、3つのBサイトFe原子上に非局在化したt<sub>2g</sub>電子からなる三量体の存在が示唆されたのである。この三量体は1つのドナーFe<sup>2+</sup>と2つの隣接するアクセプタFe<sup>3+</sup>から構成されており“トライメロン”と呼ばれている。

前述のような問題の他にも、X線分光学的研究では2つの基本的な問題が解決されていない。第一の問題は、Fe内殻2p準位のX線光電子分光（通常PES又はXPSと呼んでいる）<sup>11,12)</sup>とFeL<sub>2,3</sub>吸収端におけるX線磁気円二色性(XMCD)のスペクトル解釈に関連している<sup>13)</sup>。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のFe2pXPS及びXMCDスペクトルは、その特徴的な形状から、物理・化学・生物の広領域にわたる応用研究で指紋認証のように利用されている。これらのスペクトルは、3つの異なるFe原子サイト(A-Fe<sup>3+</sup>, B-Fe<sup>2+</sup>, B-Fe<sup>3+</sup>)からのスペクトルの足し合わせとして通常理解される。しかし、この解釈は、高温金属相のスペクトルにも適用されている。ここで注意しなければならないのは、金属相ではすべてのBサイトFe原子は結晶学的に等価であり、2価と3価には分離していな

いことである。つまり金属相のスペクトルをBサイトFe原子が2価と3価に分けて考えることはできないはずである。それにもかかわらず、金属相と絶縁相ではスペクトル形状がよく似ている事や上記の解釈でスペクトル形状をうまく説明できる事からこれまでこの解釈が通説となってきた。しかしながら、しつこいようであるが、最近の共鳴X線散乱測定<sup>4,14)</sup>もこの通説に疑問を投げかけているように、すべてのBサイトFe原子はT<sub>v</sub>より上の金属相では同等であると本来考えられるべきものである。

第二の問題は、そもそもVerwey転移が「絶縁体から金属」への相転移なのか、はたまた「絶縁体から半導体」への転移なのかというのがあるが、紙面の都合上その詳細は割愛させていただく。興味のある方は文献15)を参照していただきたい。このように、マグネタイトは現代の科学技術の粋を結集しても未だに解明できない謎多き物質なのである。

そこで、これらの問題の背景にはマグネタイトの表面とバルク（固体内部）では電子状態が全く異なり、表面敏感である光電子分光では真の電子状態を観測できていない可能性があると考え、近年急速に発展を遂げたバルク敏感硬X線光電子分光(HAXPES)装置を使用して、マグネタイトの固体内部に密かに存在する電子の特徴・性質を調べることにした<sup>15)</sup>。

## 3 硬X線内殻光電子分光(HAXPES)

まず、本研究で用いたHAXPESについて簡単に紹介しておこう。日本におけるHAXPES研究は、理化学研究所、高輝度光科学研究センター及び広島大学の共同プロジェクトとして2002年にスタートした。HAXPESは、これまで軟X線領域での測定が主流であった光電子分光を硬X線領域で行うことで飛躍的な進歩を遂げた測定手法である。従来の軟X線励起の光電子分光では、光電子の運動エネルギーは小さく固体中での平均自由行程が短かった。このことは、プローブ深さが浅く表面感度が高いことを意味し、物性を司るバルクの電子状態を調べる場合に内殻光電子分光の応用を妨げる原因となっていたのである。光電子のプローブ深さが大きくなったHAXPESは、この弱点を克服することに成功した分光法として急速に発展した測定手法であ

る。HAXPES による重要な成果の1つは何と云っても従来とは異質のスペクトルが得られるようになった点とそれを説明する新しい理論が提唱されたことであろう。おそらく誰1人これを予想していた者はいないはずである。ここではこれ以上立ち入らないが、詳細については文献16)~18)を参照してほしい。

さて、筆者らはこのバルク敏感 HAXPES を用いて高品質の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単結晶と薄膜の電子状態を調べた。HAXPES 測定は、大型放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン 29XU と NIMS ビームライン 15XU で実施した。前述したように従来の内殻光電子分光では、用いた X 線のエネルギーが低いため固体の表面の電子しか調べることができなかったが、今回の HAXPES 測定では、6keV とエネルギーの高い硬 X 線を用いることによって、マグネタイトの表面ではなく固体内部の電子の性質を調べることが可能になった。測定試料は単結晶試料と薄膜試料を用意し、膜厚の異なる薄膜試料での比較を行うことで、表面の割合をコントロールしマグネタイトの表面と固体内部で電子が分布する状態の違いを調べた<sup>15)</sup>。

単結晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe 2p 内殻スペクトルの結果を図2(a)(b)に示す。軟 X 線を用いた従来型光電子分光

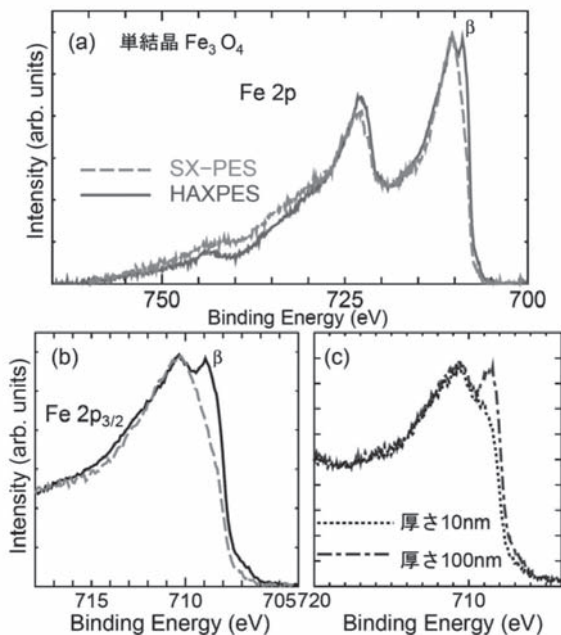


図2 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe 2p HAXPES と従来の XPS スペクトル (SX-PES) との比較。(b) (a) のメインピークのみを拡大したもの。(c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜における HAXPES スペクトルの膜厚依存性

測定 (破線) と HAXPES 測定 (実線) の Fe 内殻 2p スペクトルを比較すると、HAXPES スペクトルでメインピークの低エネルギー領域 (図中で「 $\beta$ 」と示した部分) に明瞭な新しいピークを見ることができる。この HAXPES で観測されたピークは、軟 X 線励起のスペクトルには見られないことからバルク特有のものであることが分かる。また、表面の厚さを調べるため厚さの異なる薄膜試料の HAXPES 測定を行った。その結果は図2(c)に示しているが、10 ナノメートル (nm) の厚さの薄膜ではスペクトルが軟 X 線で測定した光電子スペクトル (図2の破線) と酷似しているが、膜厚 100nm 試料の内殻スペクトルでは単結晶 HAXPES の結果 (図2の実線) と同じように新たなピークが観測された。つまり、固体内部とは異なる表面状態がなんと 10nm 以上と分厚くなっていることが明らかとなった。通常物質であれば、10nm の厚さは固体内部の状態を得るのに十分な厚さである。この異常に厚い表面状態が、内部の電子状態の測定を阻み、これまでのマグネタイト研究を混乱させてきた原因の1つであることが明らかとなった。

更に重要なのは、従来の理論では HAXPES で観測されたこの新しいピークを説明することはできない点である。前章で紹介したような光電子スペクトルを3つの異なる Fe 原子サイト (A- $\text{Fe}^{3+}$ , B- $\text{Fe}^{2+}$ , B- $\text{Fe}^{3+}$ ) からのスペクトルの足し合わせとして考えると矛盾が生じてしまうのである。なぜならもしこの解釈が正しいとすれば、ピーク  $\beta$  を説明するためには B- $\text{Fe}^{3+}$  の成分が2倍以上必要になるからである。この起源を明らかにするため、筆者らは  $E_F$  直

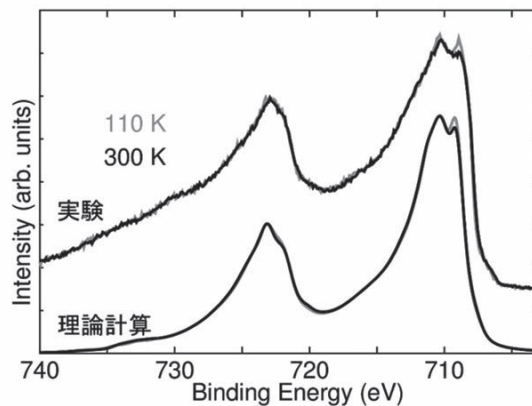


図3 拡張クラスター模型による理論計算の温度依存性と対応する実験との比較

上に存在するコヒーレントバンドが内殻ホールを遮蔽（スクリーニング）するという機構を取り入れた拡張クラスター模型を新たに提唱した。図3には筆者による高温相と低温相での理論計算の結果を示されているが、それによると、(1) 金属相のスペクトルは従来の模型のようなBサイトを2価と3価に分離する必要はなく、AサイトとBサイトのFe原子からのスペクトルの足し合わせで理解できること、(2) ピーク $\beta$ の起源は主にBサイトFe原子からなっていること、(3) 低温相では電荷秩序が起きることでBサイトは混合原子価状態を取り、それがピーク $\beta$ の微妙な温度依存性に影響を与えていることが明らかとなった。この結果は、これまでのスペクトル解釈の定説を一気に覆すことになり、長い間超難問題とされてきたマグネタイトの伝導機構研究に新たな視点と理解を可能にすると思われる。

#### 4 おわりに

本稿では、SPring-8において急速に発展を遂げたバルク敏感HAXPESを用いたマグネタイトの研究例について紹介した。マグネタイトに関する筆者らの研究<sup>15)</sup>やSenn等によるトライメロン研究<sup>7)</sup>によってマグネタイトの電子状態研究は新たなステージへ進んだといえよう。しかしながら、マグネタイトにはまだまだ謎が多く、新たな手法による新しい扉が開かれることを期待する。

本稿で述べた研究は、多数の方々との共同研究によって初めて可能になったものである。特に故高田恭孝氏、Chainani氏、辛埴氏、石川哲也氏、上田茂

典氏、田中秀和氏には深く感謝の意を表したい。また、その他にも共同研究を通して非常に多くの方々にお世話になった。すべての方々を列記することはできないが、最後にこれらの方々にもこの場を借りて深く感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) E. J.W. Verwey, *Nature* (London), **144**, 327-328 (1939)
- 2) E. J.W. Verwey, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **15**, 181-187 (1947)
- 3) F. Walz, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, R285-R340 (2002)
- 4) J. García and G. Subías, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, R145-R178 (2004)
- 5) J. P. Wright, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 266401-1~266401-4 (2001)
- 6) J. Blasco, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **83**, 104105-1~104105-7 (2011)
- 7) M. S. Senn, *et al.*, *Nature* (London), **481**, 173-176 (2012)
- 8) H.-T. Jeng, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 156403-1~156403-4 (2004)
- 9) J. van den Brink, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 434217-1~434217-12 (2008)
- 10) J. P. Shepherd, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **43**, 8461-8471 (1991)
- 11) T. Fujii, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **59**, 3195-3202 (1999)
- 12) J. Chen, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **69**, 085107-1~085107-8 (2004)
- 13) P. Kuiper, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **86**, 107-113 (1997)
- 14) J. García, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 578-581 (2000)
- 15) M. Taguchi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 256405-1~256405-5 (2015)
- 16) 高田恭孝, 日本放射光学会誌, **17**, No.2, 66-71 (2004)
- 17) 田口宗孝, 固体物理, **48**, No.8, 1-12 (2013)
- 18) Hard x-ray photoelectron spectroscopy ed. by J. Woicik (*Springer Series in Surface Science*, Vol.59 2016)