

軟 X 線吸収分光による Fe 添加 GeO₂における Fe 元素の価数解析

Valence state analysis of Fe element in Fe-doped GeO₂ by soft x-ray absorption spectroscopy

駒村将大^{1*}, 森陽奎¹, 佐藤桂輔¹, 弥生宗男¹, 片岡隆史¹, 小松啓志², 小澤健一³, 雨宮健太³

¹茨城工業高等専門学校, 国際創造工学科, 〒312-8508 茨城県ひたちなか市中根 866

²長岡技術科学大学, 物質生物工学分野, 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

³高エネルギー加速器研究機構, 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Masahiro KOMAMURA^{1*}, Hifumi MORI¹, Keisuke SATO¹, Kazuo YAYOI¹, Takashi KATAOKA¹,
Keiji KOMATSU², Kenichi OZAWA³, and Kenta AMEMIYA³

¹ Department of Industrial Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College,
866 Nakane, Hitachinaka, Ibaraki 312-8508, Japan

² Department of Materials Science and Bioengineering, Nagaoka University of Technology,
1603-1, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

³ Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba,
Ibaraki 305-0801, Japan

1. はじめに

GeO₂はワイドギャップ酸化物として、半導体分野において注目を集めている[1]。GeO₂に強磁性を付与することができれば、電子機能と磁性とを組み合わせた新規磁性材料への展開が期待されるが、そのような検討は十分とは言い難い[2]。そこで今回、GeO₂への磁気特性付与を目的として、Feを10%添加したGe_{0.9}Fe_{0.1}O₂多結晶を試作した。本研究は軟X線吸収分光(XAS)を実施し、希薄添加Feの価数を解析したので報告する。

2. 実験方法

純度99.9%のFe粉末および純度99.99%のGe粉末を硝酸で溶解し、Ge_{0.9}Fe_{0.1}O₂多結晶を蒸発乾固法により作製し、その後550℃で12hの大気焼成を行った。Feの化学状態を解析するために、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPF BL-16Aにおいて、室温での全電子収量(TEY)モードを用いた、Fe 2p-3d XASを実施した。実験スペクトルの理論的再現のためクラスターモデル計算を実施した。

3. 結果および考察

XASの実験結果とT_d対称性を考慮したクラスターモデル計算結果によれば、Ge_{0.9}Fe_{0.1}O₂におけるFeの価数は主にFe²⁺, Fe³⁺で構成される混合原子価状態である可能性が高い。GeをFeが置換する場合、Feの価数としてはFe⁴⁺が想定される。しかし、T_d対称場におけるFe⁴⁺(3d⁴配置)は軌道縮退を伴い、エネルギー的に不利である。この不安定さを解消するためには、局所対称性をT_dからD_{2d}へ低下するJahn-Tellerひずみが必要であるが、クォーツ型の結晶は、共有結合によるリジットな結晶構造であり、Jahn-Tellerひずみの発生は限定的と考えられる[3]。その

結果として、酸素欠陥導入を介した価数変化(Fe⁴⁺ → Fe²⁺, Fe³⁺)が生じたと判断できる。

4. まとめ

本研究では、Ge_{0.9}Fe_{0.1}O₂を試作し、Fe元素の電子状態を解析した。その結果、Feは主にFe²⁺とFe³⁺の混合原子価状態である可能性が高いと考えられる。これは、Jahn-Teller不安定性の解消に向けて、電荷補償を通じた価数変化(Fe⁴⁺ → Fe²⁺, Fe³⁺)が生じたためだと考えられる。

参考文献

- [1] S. Chae *et al.*, Appl. Phys. Lett. **114**, 102104 (2019).
- [2] R. Essajai *et al.*, Communications in Theoretical Physics **74**(4), 045701 (2022).
- [3] M. T. Dove *et al.*, Mineral. Mag. **59**, 629 (1995).

成果

1. 国際会議 : M. Komamura *et al.*, KOSEN Research International Symposium (KRIS2025), Tokyo, Japan, August 24-25, 2025.
2. 国際会議 : M. Komamura *et al.*, 10th STI-Gigaku2025, Niigata, Japan, November 11-12, 2025.
3. 国内学会 : M. Komamura *et al.*, 36th Ibaraki District Meeting of the Kanto Branch of the Chemical Society of Japan, Ibaraki, Japan, December 13, 2025. (優秀賞を受賞)
4. 査読付論文 : M. Komamura *et al.*, Transactions on GIGAKU (Accepted).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、「令和7年度高専—長岡技科大 共同研究」より研究助成を頂きました。

*ac26202@gm.ibaraki-ct.ac.jp