

第一原理 DFT+CI 法を用いたイルメナイト・ヘマタイト固溶体  
 薄膜の磁気および電子構造解析  
**Magnetic and electronic structure analysis of ilmenite-hematite solid solution  
 thin films using first-principle DFT+CI method**

藤田晃司<sup>a</sup>、北條元<sup>b</sup>、赤松寛文<sup>a</sup>、村井俊介<sup>a</sup>、村瀬英昭<sup>a</sup>、  
 的場智彦<sup>a</sup>、若杉直樹<sup>a</sup>、今田直人<sup>a</sup>、田中勝久<sup>a</sup>  
**Koji Fujita<sup>a</sup>, Hajime Hojo<sup>b</sup>, Hirofumi Akamatsu<sup>a</sup>, Shunsuke Murai<sup>a</sup>, Hideaki Murase<sup>a</sup>,  
 Tomohiko Matoba<sup>a</sup>, Naoki Wakasugi<sup>a</sup>, Naoto Imada<sup>a</sup>, Katsuhisa Tanaka<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>京都大学大学院工学研究科材料化学専攻、<sup>b</sup>東京大学大学院工学系研究科総合研究機構  
<sup>a</sup>Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,  
<sup>b</sup>Institute of Engineering Innovation, University of Tokyo

FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体中の 3d 電子の電子構造および磁気構造について調査するために、Fe-L2,3 吸収端および Ti-L2,3 吸収端の XAS ならびに XMCD 測定を行なった。得られたスペクトルを、第一原理 DFT+CI 法を用いて計算した理論スペクトルと比較した結果、固溶体の磁性は Fe<sup>2+</sup> が担うことが明らかになった。また、固溶体中の Ti の価数は 4+ であるが、Ti<sup>4+</sup> と Fe<sup>2+</sup> の 3d 軌道の混成により Ti の d 軌道にも電子が存在する可能性があることが明らかとなった。

We investigated electronic and magnetic structures of 3d electron in FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution system via XMCD measurement of Fe-L2,3 and Ti-L2,3 absorption edges. It was revealed that magnetization of this system was due to Fe<sup>2+</sup> by comparing the observed spectrum to the theoretical ones obtained from first-principle DFT+CI calculation. The spectrum also indicated that Ti ions had 3d electrons although the charge of them was 4+ in solid solution. This is due to the hybridization of 3d orbital between Ti<sup>4+</sup> and Fe<sup>2+</sup> ions.

キーワード：スピントロニクス、磁性半導体、X線磁気円二色性

**背景と研究目的：** 半導体ベースのスピントロニクスデバイスの実現を目指して、磁性半導体の研究が近年活発に行われている。磁性体の半導体化という独自のアプローチから、筆者らはイルメナイト(FeTiO<sub>3</sub>)とヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の固溶体に注目している。FeTiO<sub>3</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はそれぞれ反強磁性を示す絶縁体であるが、これらの固溶体はフェリ磁性を示す半導体である[1]。FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体は、組成を変化させることでキャリアタイプの制御(*n*型と*p*型)が可能なこと[2]、伝導キャリアがスピン偏極していること[3]など、有望なスピントロニクス材料となりうる物性を秘めている。筆者らは近年、PLD法と呼ばれる真空蒸着法を用いて、室温以上でフェリ磁性を示す固溶体エピタキシャル薄膜の作製に世界で初めて成功し、薄膜の諸物性について評価を行ってきた[4][5][6]。

上記のような興味深い性質を有するにも関わらず、固溶体の詳細な電子構造は未だ明らかにされていない。このような情報は、本系の諸物性の高機能化のための材料開発指針という面から非常に有用であり、積極的に調査する必要が

ある。物性に主に関与するのは金属3d電子であるため、本研究では軟X線を用いたX線磁気円二色性(XMCD)測定によって固溶体中の3d電子の電子構造および磁気構造を明らかにし、電気的および磁気的性質との関係解明を目指した。

現在、遷移金属元素L吸収端の理論スペクトルを計算するために、de Grootらが開発したTT-multiplet法[7]が広く用いられている。しかし、本系のような歪んだ酸素八面体中のカチオンの場合、多くの経験的なパラメーターが必要となり厳密な理論スペクトルを得ることは困難である。そこで本研究では、第一原理DFT+CI法を用いた。本手法は、近年、Tanaka[8,9]らにより開発されたものであり、経験的なパラメーターを用いることなく、任意の対称性のカチオンについて理論スペクトルを求めることができる。

**実験：** *n*型組成の0.6FeTiO<sub>3</sub>-0.4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜および*p*型組成の0.8FeTiO<sub>3</sub>-0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜をPLD法により作製し、XMCD用試料とした。これらの試料について、BL25SUにおいて軟X線を用いたFe-L2,3吸収端およびTi-L2,3吸収端のXMCD測

定を行った。測定は室温および150 Kで行った。測定のレイアウトをFig.1に示す。X線は薄膜表面に対し10°または80°傾斜した方向から照射した。1.5 Tの外部磁場をX線の照射方向と平行に印加した。

**結果および考察：** 150 Kにて、X線を薄膜表面に対して10°の方向から照射した場合のFe-L<sub>2,3</sub>吸収端のXASならびにXMCD測定スペクトルをFig. 2に示す。理論スペクトルとの比較から、測定XASスペクトルの形状は、Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の両者の理論XASスペクトルの特徴を反映していることが確認された。また、測定XMCDスペクトルのピーク位置が、Fe<sup>2+</sup>の理論XMCDスペクトルのピーク位置と一致し、Fe<sup>3+</sup>の理論XMCDスペクトルのピーク位置とは一致しなかったことから、固溶体の磁性はFe<sup>2+</sup>が担うことが明らかになった。

Ti-L<sub>2,3</sub>吸収端のXASならびにXMCD測定スペクトルをFig. 3に示す。測定条件はFig.2と同様である。理論スペクトルとの比較において、測定XASスペクトルの形状がTi<sup>3+</sup>ではなくTi<sup>4+</sup>の理論XASスペクトルに類似していることから、固溶体中のTiの価数は4+であることが明らかになった。しかしながら、本来Ti<sup>4+</sup>では確認されないはずのXMCDスペクトルが得られたことから、固溶体のTiのd軌道には電子が存在し、それが磁気的に分極している可能性があることが示唆された。これは、Ti<sup>4+</sup>とFe<sup>2+</sup>の3d軌道の混成によりTiのd軌道も電子密度を有するためであると考えられる。

### 参考文献

- [1] Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **12** 1083 (1957).
- [2] Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 37 (1958).
- [3] W. H. Butler et al., J. App. Phys. **93**, 7882 (2003).
- [4] H. Hojo et al., Appl. Phys. Lett., **89**, 082509 (2006).
- [5] H. Hojo et al., Appl. Phys. Lett., **89**, 142503 (2006).
- [6] H. Hojo et al., J. magn. magn. mater., **310**, 2105 (2007).
- [7] F.M.F. de Groot, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **67**, 529 (1994).
- [8] K. Ogasawara et al., Phys. Rev. B **64**, 115413 (2001).
- [9] H. Ikeno et al., Phys. Rev. B **72**, 075123 (2005)

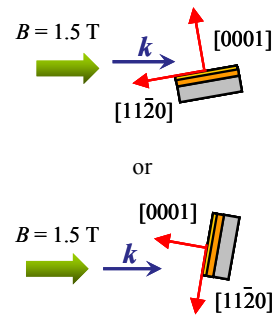


Fig.1 XMCD 測定のレイアウト図

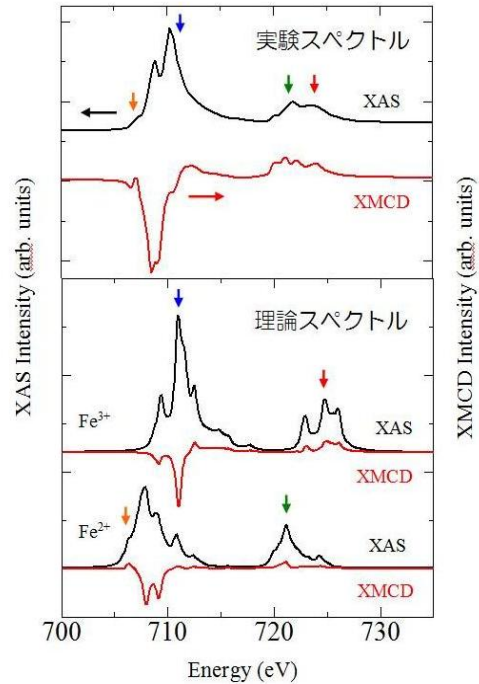


Fig.2 Fe-L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS ならびに XMCD 測定スペクトル

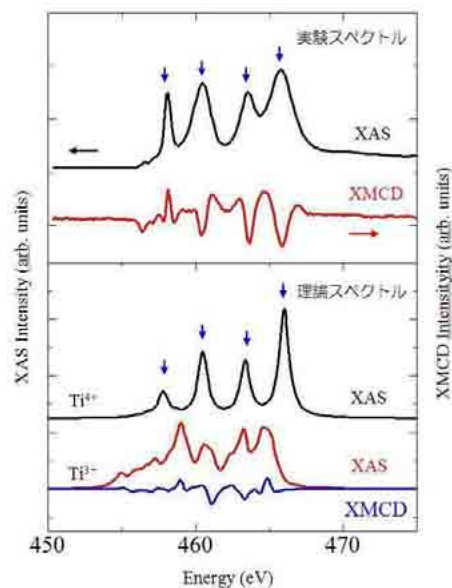


Fig.3 Ti-L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS ならびに XMCD 測定スペクトル