

XMCD 測定と第一原理 DFT-CI 法を用いた、マグネタイト-ウルボスピネル固溶体薄膜の磁気および電子構造解析

Magnetic and electronic structure analysis of magnetite-ulvöspinel solid solution thin films using XMCD measurement and first-principle DFT-CI method

藤田 晃司, 村井 俊介, 村瀬 英昭, 的場 智彦, 若杉 直樹, 今田 直人, 田中 勝久
Koji Fujita, Shunsuke Murai, Hideaki Murase, Tomohiko Matoba, Naoki Wakasugi,
Naoto Imada, Katsuhisa Tanaka

京都大学大学院 工学研究科
Graduate School of Engineering, Kyoto University

本研究では、マグネタイト-ウルボスピネル固溶体薄膜の磁気および電子構造の解明を目指し、Ti-L_{2,3} 端 XAS および XMCD 測定を行った。Ti-L_{2,3} 端 XAS スペクトルより、固溶体中の Ti イオンは 4 価として存在することが確認され、スピネル構造中において八面体サイトに位置していることがわかった。さらに Ti イオンの XMCD 測定を行ったところ、MCD スペクトルが観測され、Ti イオンは固溶体中において磁氣的に分極していることが示唆された。

In this study, Ti-L_{2,3} edge XAS and XMCD measurements have been performed in order to clarify the magnetic and electronic structure of magnetite-ulvöspinel solid solution thin films. The XAS measurements reveal that the valence state of Ti ions in the solid solution is essentially 4+ and that Ti ions are located at the octahedral sites in the spinel structure. Furthermore, the XMCD signal is observed for the solid solution, suggesting that the Ti ions are magnetically polarized.

キーワード：磁性半導体、X 線吸収分光法、X 線磁気円二色性

背景と研究目的： 室温で動作する半導体スピントロニクスデバイスの実現を目指して、磁性半導体の開発研究が近年活発に行われている。その中でもマグネタイト (Fe₃O₄) ベースのスピネル固溶体はフェリ磁性を有した半導体であり、いくつかの固溶体において伝導キャリアがスピン偏極することが確認されていることから、半導体スピントロニクス材料の候補として関心を集めている。

本研究では、マグネタイト-ウルボスピネル固溶体 [(1-x)Fe₃O₄-xFe₂TiO₄] に注目している。この固溶体は幅広い組成範囲でキュリー温度が室温より高いフェリ磁性体となり ($x \leq 0.8$)、化学量論組成を選択することで *n* 型 ($0 < x \leq 0.6$) と *p* 型 ($0.7 \leq x < 1.0$) のキャリアタイプの制御が可能である。このように半導体スピントロニクスデバイス応用へ期待される材料であるが、詳細な磁気・電子構造は未だ明らかにされていない。

磁性体の左右円偏光に対する吸収係数の差から得られる X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) は元素選択性を有し、直接的な磁気情報を与える強力な解析手法として知られている。当研究グループはこれまでに、

イルメナイト-ヘマタイト (FeTiO₃-Fe₂O₃) 固溶体薄膜に対して XMCD 測定と第一原理 DFT+CI 法に基づく理論計算を行ってきた。特に、FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体においては Fe²⁺ が主に磁性に関与していることや非磁性の Ti⁴⁺ イオン (d⁰ 電子配置) の 3d 軌道が磁氣的に分極していることなどが明らかにされており、理論計算との併用が特異な電子状態を理解する上で非常に有用であることがわかってきている [1]。スピネル型構造をもつ Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ 固溶体に対しても、XMCD 測定と理論計算の適用は固溶体の磁気・輸送特性に影響する Fe イオンと Ti イオンのカチオン分布やそれらの 3d 軌道の電子状態の解明を可能にし、将来的に室温で動作するスピントロニクスデバイスの創製につながると期待される。

本研究では、Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ 固溶体の磁気および電子構造を明らかにするため、Fe-L_{2,3} 吸収端および Ti-L_{2,3} 吸収端の XAS および XMCD 測定を行った。

実験： *n* 型組成の 0.4Fe₃O₄-0.6Fe₂TiO₄ 固溶体薄膜、*p* 型組成の 0.3Fe₃O₄-0.7Fe₂TiO₄ 固溶体薄膜をパルスレーザー堆積 (PLD) 法により作製したあと、金で薄膜表面をキャップし、XMCD 用試料

とした。これらの試料について、ビームライン BL25SUにおいて軟X線を用いたFe-L_{2,3}吸収端およびTi-L_{2,3}吸収端のXASおよびXMCD測定を行った。測定は既設の電磁石MCD装置を用い、全電子収量法で行った。温度は150 K、300 K、磁場は1.9 Tに設定した。

Fig.1に実験レイアウトを示す。磁場ベクトルとX線入射方向は平行、X線入射方向と試料表面の法線方向は80度の角度を満たす面内配置を採用した。

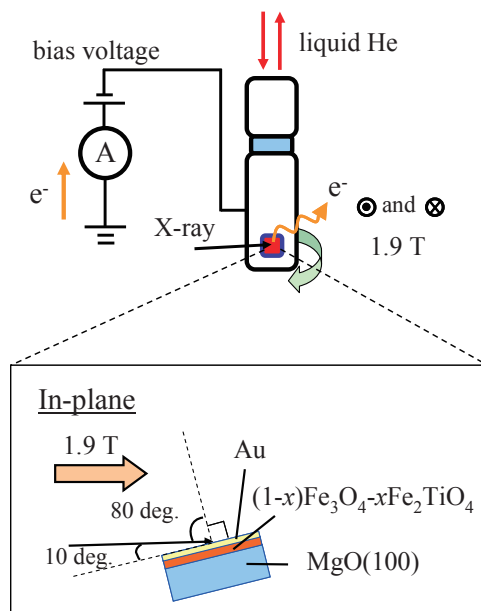


Fig.1 Schematic diagram of experimental configuration.

結果および考察： Fe₃O₄($x=0$) 薄膜および 0.4Fe₃O₄-0.6Fe₂TiO₄ ($x=0.6$) 組成と 0.3Fe₃O₄-0.7Fe₂TiO₄($x=0.7$)組成をもつ固溶体薄膜の Fe イオンの XMCD スペクトルにおいて、708.8eV に Fe²⁺(B サイト)、709.8eV に Fe³⁺(A サイト)、710.6eV に Fe³⁺(B サイト)に帰属される Fe₃O₄ ベース固溶体の特徴的な3つのピークが観測された。Ti イオン固溶量の増加とともにその MCD シグナル強度の低下が見られたが、これは固溶体中の Fe イオン量の減少による全体的な磁気モーメントの低下、および Fe²⁺イオン量増加による超交換相互作用の低下が原因であると考えられる。

$x=0.6, 0.7$ 組成をもつ固溶体薄膜の Ti-L_{2,3} 端 XAS スペクトルおよび Ti⁴⁺の理論スペクトル[2]を Fig. 2 上部に示す。組成に関係なく、Ti の L_{2,3} 端 XAS スペクトルにおいて T_d 対称由来のピークは見られず、スペクトル形状は O_h 対称の理論計算スペクトルと一致した。したがって、固溶体中の Ti イオンは Ti⁴⁺として八面体サイトに存在していることが明らかになった。

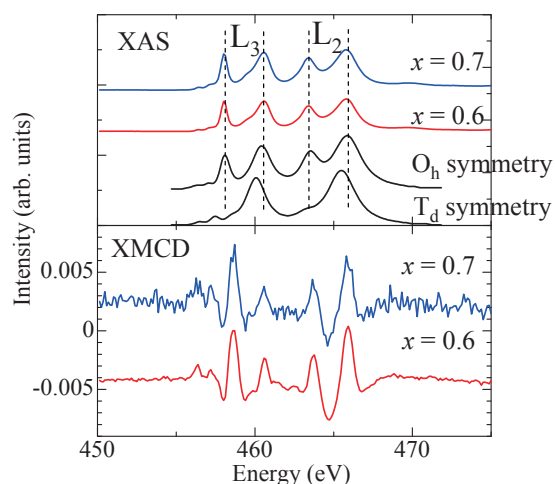


Fig.2 Ti L_{2,3} edge XAS (upper) and XMCD (lower) spectra at 150 K under 1.9 T for (1-x)Fe₃O₄-xFe₂TiO₄ solid solutions ($x=0.6, 0.7$).

Fig. 2 下部に+ヘリシティと-ヘリシティの差から得られた XMCD スペクトルを示す。Ti⁴⁺(d⁰ 電子配置)は非磁性であるため、通常、磁気分極は生じないと考えられる。しかしながら、図に示されるように $x=0.6, 0.7$ 組成の固溶体薄膜において MCD シグナルが観測された。この結果は Ti⁴⁺の 3d 軌道が周囲の Fe²⁺の 3d 軌道と混成していることを示唆している。

今後の課題： 今後、京都大学の田中功らのグループにより開発された第一原理 DFT+CI 法[3],[4]を用いて、理論スペクトル計算を行うことを予定している。Fe-L_{2,3} 端と Ti-L_{2,3} 端の実験スペクトルを理論スペクトルと比較することにより、スピネル構造中の四面体サイトと八面体サイトに存在するカチオンの分布ならびに Ti イオンの 3d 電子密度の生成機構が明らかになると期待される。

参考文献

- [1] H. Hojo, K. Fujita, H. Ikeno, T. Mizoguchi, I. Tanaka, Y. Ikuhara, T. Nakamura, and K. Tanaka, “Soft X-ray magnetic circular dichroism of ilmenite-hematite solid solution epitaxial thin films”, in preparation.
- [2] C. I. Pearce, C. M. B. Henderson, R. A. D. Patrick, G. van der Laan, and D. J. Vaughan *Am. Miner.* **91**, 880 (2006).
- [3] H. Ikeno, I. Tanaka, Y. Koyama, T. Mizoguchi, and K. Ogasawara, *Phys. Rev. B* **72**, 075123 (2005).
- [4] H. Hayashi, R. Huang, H. Ikeno, F. Oba, S. Yoshioka, and I. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181903 (2006).