

Title	III-V族希薄磁性半導体の強磁性
Author(s)	赤井, 久純
Citation	大阪大学低温センターだより. 2000, 112, p. 7-14
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/9227">https://hdl.handle.net/11094/9227</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## III-V族希薄磁性半導体の強磁性

理学研究科 赤井 久純 (内線 5738)

E-mail : akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

希薄磁性半導体とよばれる一連の物質がある。1980年代からさかんに研究されてきた (Cd, Mn) TeなどのII-VI族希薄磁性半導体は良く知られており、その特質を生かした光アイソレータなどがすでに製品化されている。これらの薄磁性半導体はII-VI族化合物半導体のII族元素が一部磁性イオンであるMnに置き換わったものである。Mnが局所磁気モーメントを持つことを反映して、半導体であると同時に磁性を示す。しかし強磁性を示すことはなく、常磁性を示すか、あるいは低温ではスピングラス的になると考えられている。したがって磁性の特性を生かすためには常に外部から磁場を加えた状態で半導体としての特性を利用する必要がある。

ところが、約10年前に初めて合成されたIII-V族希薄磁性半導体は、それ自身が強磁性物質である<sup>(1)-(3)</sup>。半導体が同時に強磁性体であるということは画期的なことであり、このような系は新しい可能性を秘めていると言える。例えば、磁性がバイアス電圧によって制御されたり、スピン分極した電流がゲート電圧によって制御されれば全く面白い世界が広がるであろう。そのような応用までを視野にいれて、現在、希薄磁性半導体ヘテロ構造を用いたトンネル磁気抵抗の研究などが始まっている。また、米国では量子コンピュータへの応用が真剣に検討されている。これらの研究は現在大変注目を集めているスピントロニクス (スピンエレクトロニクス、磁気エレクトロニクスとも呼ばれる。スピニクスという言い方もあるがこれは和製英語との説もある) における一つの中心になりつつあると言える。

現在までに強磁性を示すことが実験的に確立しているIII-V族希薄磁性半導体は (In, Mn) Asと (Ga, Mn) Asである<sup>(4)-(6)</sup>。これらはp型の伝導を示す場合に限って強磁性となり、キュリー温度はそれぞれ約10K, 100Kである。残念ながら10K, 100Kというキュリー温度は現実的な応用を考える場合には低すぎると言わざるを得ない。Mn濃度が上がればキュリー温度が上昇する可能性があるが、III-V族化合物半導体に対するMnの固溶度は実際上0%である。実際、III-V族希薄磁性半導体の合成は簡単ではなく、これらはいわゆる低温分子線エピタキシーの技術を用いて初めて可能になったものである<sup>(7)</sup>。この技術をもってしても、現在到達可能なMn濃度は6~7%程度であり、このことが高い強磁性キュリー温度を得るための一つの障害になっていると考えられている。さいわい超伝導とは異なり、磁氣的転移温度を上昇させることは電子論的な観点からはさほど難しくないとも見える。もちろんそのためには、希薄磁性半導体で実現している強磁性の発現の機構を明らかにしておかねばならない。このような知識はさらに、Mn系以外に強磁性の可能性はないか、あるいは、II-VI族で磁氣的長距離

秩序は作れないか、などの興味ある質問に答えるための鍵となることであろう。

本稿では、(In, Mn) Asと (Ga, Mn) Asについて筆者らが行った第一原理計算にもとづいて、これらの物質ではどのような機構で強磁性が発現するのかということ、できるだけ簡単な議論によって説明したいと思う。われわれの計算は特定のモデルを用いたものではなく、いわば現実を可能なかぎり正直に記述しようとするものである。磁性の多体論的な側面は局所スピン密度近似という近似的な処方箋によって扱われている。したがって、ゆらぎの効果など、有限温度や低次元系で重要になる効果は取り入れられていない。静的な性質に関してはわれわれの記述は十分信頼に足りると信ずる理由はあるが、磁性の厳密な理論という観点からは、問題があることはもちろんである。

希薄磁性半導体の磁性において、もっとも特筆すべき点はキャリア誘起強磁性という性質であろう。似た性質としては超巨大磁気抵抗で有名な $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性などがあるが、III-V族希薄磁性半導体においては光照射やヘテロ界面を用いてキャリア注入を施し、確かにキャリアの存在によって強磁性が誘起されることが実験的に確認されている。このような系は他には見当たらない。キャリアの存在が強磁性発現に決定的に重要であることは実験的に明らかであると言える。

このようなキャリア誘起強磁性を説明する機構としてRKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用が提案された。これは、また、第一世代に属するII-VI族希薄磁性半導体が登場した当初から磁性を説明する有力な相互作用として考えられてきたものである<sup>2)</sup>。RKKY相互作用は局在スピン間の相互作用が伝導電子を介して伝わる長距離相互作用であり、振動的で局在スピン間の距離の3乗に逆比例して減衰する。電子密度が小さい場合には平均的に強磁性成分が残り、強磁性の原因になり得ると考えられている。ただし、このような議論はあくまで摂動論にもとづくものであり、局在スピンを作っているd電子自身が伝導に寄与し、また、d波多重散乱が重要な役割を演じるIII-V族希薄磁性半導体に対して適用することは問題が多い。

## 2. 計算の枠組み

前節で述べたように、われわれの理論は第一原理電子状態計算にもとづくものである。まず、第一に計算の枠組みについて簡単に紹介する。計算の詳細を議論することが目的ではないので、ごく大雑把な説明に終始するが、詳しくは参考文献<sup>7)</sup>を参照いただきたい。

現代のほとんどの電子状態計算がそうであるように、われわれの計算も密度汎関数法にもとづいている。この方法によれば、電子状態はあるエネルギー汎関数の極小を与える電子・スピン密度を求める問題に帰着する。このような極小化問題に対応するオイラー方程式は結晶中の一体のシュレーディンガー方程式の形をしており、われわれはともかくも、このシュレーディンガー・タイプ方程式(これをコーン・シャム方程式と呼ぶ)を解けば良いということになる。ただし、具体的にコーン・シャム方程式を作るためには交換・相関エネルギーが電子密度の汎関数としてわかっていなければならない。しかし、もちろん、その一般的な形は知られていないから、ひとつの近似として局所密度近似(LDA, local-density approximation)と呼ばれる方法を用いる。このようなアプローチは、必ずしも一体近似を意味するわけではなく、多くの場合、基底状態に対する多体効果をかなり正確に反映していると考えて良い。

さて、こうして得られた結晶中のコーン・シャム方程式を解く方法はいろいろ知られている。ここでは散乱の定常状態として電子状態を記述するKKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 法を用いる。KKR法は別名グリーン関数法とも呼ばれるが、この方法を用いる利点はまず第一に不規則ポテンシャルに由来する散乱を記述できることである。このような散乱波を取り扱うことができなければ (In, Mn) Asのような不規則合金・混晶系の問題を攻めることはできない。その意味で大多数のバンド計算の手法は今の問題には全く無力である。不規則系の問題はCPA (coherent-potential approximation) の手法によってシングルサイト近似の枠内では最も正確に扱うことができる。不規則合金・混晶系では散乱体はランダムに分布していると考えられるわけであるが、巨視的な物理量はこれらの分布に関する配置平均として与えられる。このような配置平均の結果を一種の分子場と考えると、その分子場をセルフ・コンシステントに決めようというのがCPAの精神であり、スピン系の分子場近似や合金のブラッグ・ウィリアムズ近似に相当するものである。CPAの手法はKKR法に直接適用することが可能であり、計算機の発達にもなって現在は不規則系を扱う最も一般的で有力な方法となってきた<sup>(8),(9)</sup>。

実際の計算では次のようにして現実的なInAsおよびGaAsをシミュレートする。これらの物質にMnを添加するとMnは良く定義された局所磁気モーメントをもつ。セルフ・コンシステントに電子状態を決めると、最終的な磁化の大きさは無関係に、Mnの電子状態を表す解としては、磁気モーメントが上向き ( $z$  軸の正の向き) を向いたものと、下向き ( $z$  軸の負の向き) を向いたものが求まる。そこで、これら2個の状態を別々の原子、すなわちMn $\uparrow$ とMn $\downarrow$ とみなして取り扱う。したがってMn $\downarrow$ 原子の濃度 $x$ とMn $\uparrow$ 原子の濃度 $y$ はそれぞれ独立に値をとるものとする。もちろん最終的にはこれらの濃度の和 $x+y$ が一定という条件のもとで全エネルギーが極小になるように、それぞれの濃度を決めなければならないが、多くの場合に、極小は $x=y$ か $x$  (or  $y$ ) = 0のところで生じる。このことから、以下の計算では $x=y$ と $x \neq 0$ ,  $y=0$ の2個の可能性についてのみエネルギーの比較を行うことにする。 $x=y$ のときは個々のMn原子は磁気モーメントを持っているがそれらの向きはランダムであり全磁化は0であり、したがってスピングラスとも言えるべき状態である (正確には不規則局所磁気モーメント状態と呼ぶ)。一方、 $x \neq 0$ ,  $y=0$ の場合には完全な強磁性が実現している。

もう一つのポイントとして、III族位置の一部をV族原子であるAsで置換した。これはMn原子 (ほぼ2価と考えて良い) によって持ちこまれたホールをアンチサイトのAsが放出する電子によって補償するためである。このようにして現実起こっているように系のキャリア数を調整することができる。議論のポイントがキャリア誘起の強磁性であることから、計算の上でのこのような仕掛けが不可欠である。以下ではIII族位置に間違っって入ったAsの濃度を $z$ とする。以上をまとめると、われわれが扱う系は (In $_{1-x-y-z}$ Mn $\uparrow$ Mn $\downarrow$ As $_z$ ) Asあるいは (Ga $_{1-x-y-z}$ Mn $\uparrow$ Mn $\downarrow$ As $_z$ ) Asであり、強磁性、スピングラス、非磁性の各磁性状態について電子状態を計算する。

### 3. 計算結果

図1に示すのは (In $_{0.94}$ Mn $\uparrow_{0.06}$ Mn $\downarrow_{0.0}$ As $_0$ ) As (上側) および (In $_{0.94}$ Mn $\uparrow_{0.03}$ Mn $\downarrow_{0.03}$ As $_0$ ) As (下側) の状態密度曲線 (DOS) であり、それぞれ強磁性およびスピングラスの場合に相当する。III族位置に入ったAsの濃度は0%である。実線は全状態密度であり、点線 (破線) はMn位置での局所状態密度を

表す。Ⅲ族位置にAsが入っていない場合には (In, Mn) As は p 型であることに注意しよう。これは Mn がおよそ 2 価であることに由来する。顕著な点は、Mn 原子がほぼ完全に近くスピンの分極していることと、それにもかかわらず、フェルミ面で Mn の d 状態がかなりの重みを持っていることである。もう少しよく見ると、強磁性状態では多数スピンのバンド（上向きスピンのバンドとする）にのみフェルミ面が存在し少数スピンのバンド（下向きスピンのバンド）ではフェルミエネルギーがバンドギャップ中にあることがわかる。このようなバンドの構造をもつ系をハーフ・メタルと呼んでいる。片方のスピンのバンドのみが金属的であるという意味である。また、ホールが多数スピンのバンドにあるというのも、通常の飽和した強磁性（Ni や Co などのように多数スピンのバンドが電子によって完全にうめられた強磁性）とはいささか様相が異なっている。このことを反映して、Mn 以外の位置は負にスピンの分極している。すなわちそこではホールのスピンだけを見ていることになっている。

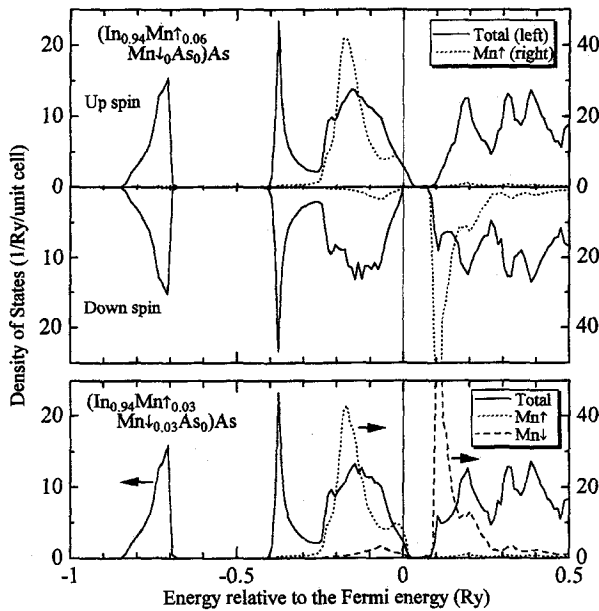


図1. 強磁性（上側）およびスピングラス状態（下側）の全状態密度曲線（実線）およびMn原子位置での局所状態密度（点線と破線）。横軸はフェルミ・エネルギーからの相対エネルギー。Ⅲ族位置にAsが入っていない場合を示す。

比較のため、 $(\text{In}_{0.9}\text{Mn}^{\uparrow}_{0.06}\text{Mn}^{\downarrow}_{0.04}\text{As}_{0.04})\text{As}$ （上側）および  $(\text{In}_{0.9}\text{Mn}^{\uparrow}_{0.03}\text{Mn}^{\downarrow}_{0.03}\text{As}_{0.04})\text{As}$ （下側）の状態密度を図2に示す。Ⅲ族位置に入ったAsの効果は様々なサブバンドの出現に見ることができるが、フェルミ面付近での様相に注目しなければならない。Mnによって持ち込まれたホールがアンチサイトのAsによって補償されるという予想に反して実際にはフェルミ面付近にホールが存在することがわかる。すなわちリジッドバンド的な記述は必ずしも当たっていない。しかし、これらのホールはAsに由来する不純物バンドを形成しており、Mn位置ではほとんど重みを持たない。言い換えると、Mnのdバンドという観点からは、ホールはすでに存在しないと言うことができる。このような不純物バンド上のホールが実際伝導に寄与するのか、この計算だけでは判断できない。現実には局在状態を作っている可能性が高い。

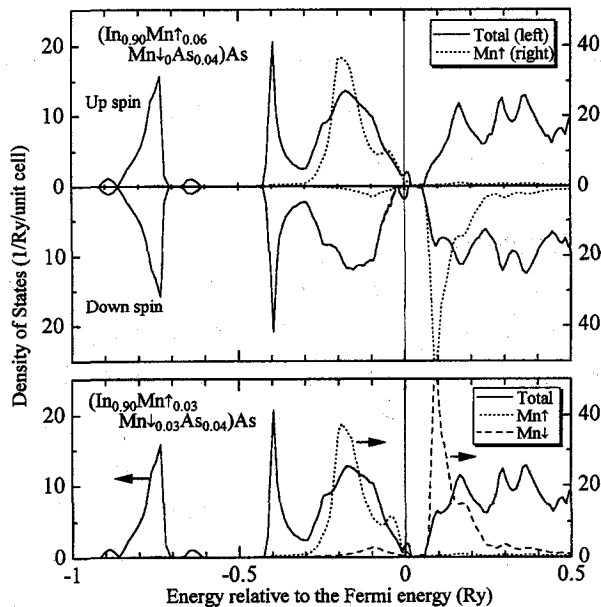


図2. 強磁性 (上側) およびスピングラス状態 (下側) の全状態密度曲線 (実線) およびMn原子位置での局所状態密度 (点線と破線). 横軸はフェルミ・エネルギーからの相対エネルギー. III族位置にAsが4%の濃度で入った場合を示す.

図3に (In, Mn) Asについて計算された強磁性状態とスピングラス状態の全エネルギーの差  $\Delta E = E_{SG} - E_F$  を示す. ここでSG, Fはそれぞれスピングラス, 強磁性を意味する. 横軸はIII族位置に入ったAsあるいはSnの濃度である. AsもSnもV族位置に入ると電子を供給するが, Asが原子あたり2個の電子を供給するのに対してSnは原子あたり1個の電子を供給する. AsとSnの振る舞いの違いは原子あたり供給できる電子数のちがいを反映している. これらの電子はMnによってもたらされたホールを補償する. 先に述べたように, 単純なリジッドバンド的な振る舞いとはほど遠いが, 基本的にはAsあるいはSnの濃度の増加とともに, キャリア濃度は減少していくと考えて良い. したがって, 横軸をキャリア濃度と読み替えれば, この図はキャリア濃度の減少とともに強磁性が不安定化し, ほぼキャリアがなくなった領域でスピングラスへの転移が起こることを示している. この結果は数多く

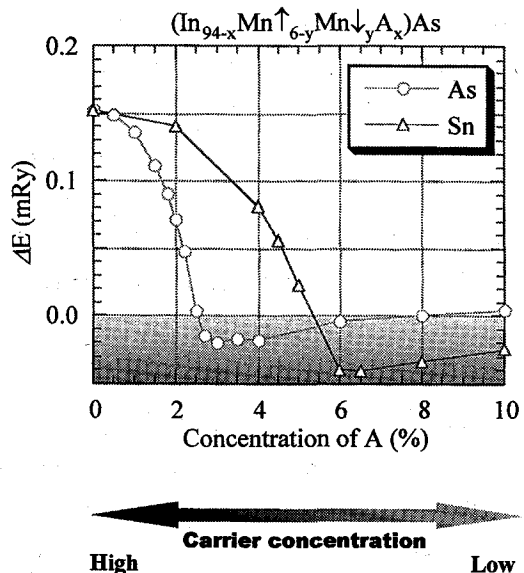


図3. 強磁性状態に対するスピングラス状態のエネルギー. エネルギーが正の領域では強磁性が安定である.

の計算の集約とも言うべきものであるが、これによってキャリア誘起の強磁性が理論的に確認されたと見ることができる。

以上の結果を要約すると、(i) III族位置の不純物AsやSnの増加とともに、強磁性は不安定化し、スピングラス状態が安定になる。(ii) このことと平行して、Mnのdバンドのホールは減少し、強磁性が不安定になる領域ではMnのdホールはほとんど存在しない。

#### 4. 希薄磁性半導体の強磁性の起源

前節においてキャリア濃度が減少するにつれて強磁性からスピングラスへの転移が起こることを見た。ここではその機構について考えてみたい。一口にキャリア濃度の減少と言っても、実は強磁性の不安定化に連動して見られた顕著な変化はdホール数の減少であった。強磁性の発現にはdホールが重要な役割を果たしているに違いない。これと似た事情が第1節で少しふれた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ にある。この系には金属相で強磁性を示す領域がある。強磁性状態では希薄磁性半導体と同じくハーフ・メタルであり、また、Srの添加によってキャリアが生じて初めて強磁性が安定化する。協力的ヤン・テラー効果、軌道整列などと複雑に現象が交錯しているために、全体像の理解は容易ではないが、強磁性発現の機構は二重交換相互作用<sup>9)</sup>だと考えられている。二重交換相互作用とは次のような機構を言う。2個のMn原子を考えよう。片方が二価( $d^5$ )で他方が三価( $d^4$ )のような場合を考える( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の場合には三価と四価のMnイオンを考える)。もし2個のMnイオンの磁気モーメントがそろっている場合には二価のMnイオンから三価のMnイオンに電子を移動させることによって得られるエネルギーの下がりは、 $t$ の程度である。ここで $t (> 0)$ は移動積分の大きさである。一方、2個のMnイオンの磁気モーメントが反平行を向いていると、電子を移動させようとするとフント結合を破ることになるので、電子が移動した中間状態ではフント結合エネルギー $-J_H (> 0)$ だけエネルギーの高い状態になる。したがって、電子が移動することによるエネルギーの下がりは2次摂動で $t^2/J_H$ の程度となる。三価のMnイオンに対して $J_H$ は $t$ よりはるかに大きく、したがって、 $t \gg t^2/J_H$ が成り立つために、2個のMnイオンは磁気モーメントを平行に揃えたほうがエネルギーが下がるというのが二重交換相互作用の本質である。

さて希薄磁性半導体の場合、磁性イオンの濃度は高くはない。二重交換相互作用と言うと最隣接位置にあるイオン間の相互作用を想像する。このために、ある程度離れたイオン間に、このようなタイプの相互作用を考えることには抵抗があるかもしれない。しかし、2個の磁性イオンの間に他の遷移金属イオンが介在しない限り本質的に同様な相互作用が働く。この場合RKKY相互作用と同様に長距離的である。これらのことを考えると、二重交換相互作用は希薄磁性半導体の強磁性をささえる機構として有力な候補である言えよう。

ここで、キャリアを減少していったときの状態も考えてみよう。キャリアが完全になくなった状態ではすべてのMnイオンは二価の状態である。このとき、もし2個のMnイオンの磁気モーメントが平行に揃っているとそもそも電子移動は起こらない。もし反平行を向いていると電子移動が可能になるが、そのときのエネルギーの減少はキャリアが存在するときと本質的に変わらず、 $t^2/J_H$ の程度となる。 $J_H$ が大きいと、このエネルギーの減少はわずかであるが、しかしいずれにしても強磁性的な配置よりは安定である。このような機構で磁気モーメントを反平行にしようとする相互作用は超交換相互作用である。

一般に、キャリアの濃度を $n$ とすれば、強磁性的な配置と反強磁性的な配置のエネルギー差は

$$\Delta E \sim nt - \frac{t^2}{J_H} \quad (4.1)$$

のような形で表せるであろう。

上のような議論は、計算で得られた強磁性・スピングラス転移の付近のエネルギーの振る舞いを定性的によく説明している。もちろん、今の場合、MnイオンがランダムにIII族位置を置き換えていることを考えると、反強磁性的な相互作用はスピングラスを導く。したがって、ここで見られた強磁性からスピングラスへの転移の本質は二重交換相互作用と超交換相互作用の競合の結果だと言うことができる。

このような議論はいわゆるハバード模型に二次摂動を適用した議論である。バンド計算の言葉で言えばこれは次の

ように記述される。ほぼ半分程度電子によって占められたMnのd状態に目をつける。その局所状態密度は図4にスケッチしたようにフント結合エネルギー $J_H$ 程度分裂しておりギャップをはさんで下側には多数スピンド、上側には少数スピンドがそれぞれ重みを持った形になっている。強磁性的な結合がある場合には同じスピンのバンドがそれぞれ結合、反結合バンドにわずかながら( $t$ に比例して)分離し、それはバンドが少し広がる効果として現れる(図4の上側パネル)。一方、反強磁性的な結合の場合には、結合することのできる同じスピンのバンドが $J_H$ だけはなれたところにあるので、サブバンド自身が結合・反結合分離し、バンド幅を広げることはないが、それぞれのサブバンドが $t^2/J_H$ 程度反発して上下にシフトをすることになる(図4の下側パネル)。これらのバンドの内、下側のサブバンドに少しでもホールが存在する場合には強磁性的な結合でバンドが広がれば、 $t$ 程度のバンドエネルギーの利得がある。反強磁性的な結合の場合にはホールのあるなしにかかわらず下側のサブバンドがシフトした効果として $t^2/J_H$ 程度のバンドエネルギーの利得がある。結局、ハバード模型に基づいて得られるものと同じ結論を得ることができる。

このような様相を実際に計算された局所状態密度曲線に見ることができるかという点、図1, 3からそのことを読み取るのは無理である。ただ、非常に精密な局所状態密度を描いてみると、そのような傾向を見ることができ、上のような記述を確認することができる。

最後に(Ga, Mn)Asの場合について述べておこう。この系については特徴的な点は、Mn濃度の薄いところで、Mn原子あたりのホールの数が一定であるにもかかわらず、スピングラスのほうが強磁性

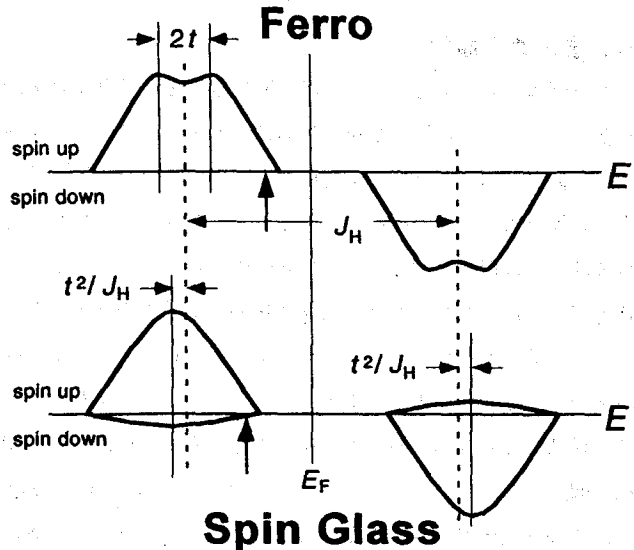


図4. Mn原子が強磁性的に秩序した場合(上側)と反強磁性的に秩序した場合(下側)のMn位置での局所状態密度のスケッチ



よりも安定になる領域が存在することである。さらに詳しい計算を積み重ねる必要があるが、RKKYが支配的な領域に入っているのかもしれない。しかし、Mnが1%以上の濃度になると、キャリアが存在する限り強磁性が安定である点は(In, Mn)Asと同様である。

## 5. まとめと展望

第一原理計算にもとづいて、III-V族希薄磁性半導体の磁性について議論した。特に、キャリア濃度を変化させることによって起こる強磁性・スピングラスの転移についてその起源の一端を明らかにした。その機構を要約すると、二重交換相互作用とみなせる強磁性的な相互作用と、反強磁性的な超交換相互作用の競合によってこの転移は起こる。前者はキャリアが存在するときのみ有効な相互作用であるが、後者は第一近似としてはキャリア濃度によらない。このためキャリア濃度を減少していくとき、強磁性状態が不安定になり、スピングラス状態が実現すると考えられる。

いかに強磁性転移点を上げるか、もっと作製しやすい系で同じ現象が生じないか、などが希薄磁性半導体を考える上での重要なポイントであるが、そのような点を視野に現在、希薄磁性半導体を用いたヘテロ構造、多層膜の計算が進行中である。たとえば、(In, Mn)As/(Al, Be)Sb多層膜において、Be濃度によって磁性がコントロールできることや、(Cd, Mn)Te/(Al, C)(As, C)において界面付近に強磁性層が現れることが初歩的な段階ではあるが計算によって示されている。磁性と半導体の組み合わせはまだまだ、多くの可能性を秘める素材である。理論の立場から言えば、これまでになくタイプの系であり、やってみると驚くべきことがいくらかでもでてくるという印象をもっている。今後、実験、理論、および応用のそれぞれの面からの積極的な研究が様々な形で進行していくことを期待したい。

## 参考文献

- (1) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Arin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63, 1849 (1989).
- (2) H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnar, and Phys. Rev. Lett. 68 2664 (1992).
- (3) H. Munekata, T. Penny, L. L. Chang, Surf. Sci. 267, 342 (1992).
- (4) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996).
- (5) S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78, 4617 (1997).
- (6) A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara, Solid State Commun. 103, 209 (1997).
- (7) H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998).
- (8) H. Akai, J. Phys: Condensed Matter 1, 211 (1989).
- (9) H. Akai and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 47, 8739 (1993).
- (10) C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).