

[研究論文]

## 磁性半導体中の格子欠陥

高橋 正雄

基礎・教養教育センター

## Defect electron states in magnetic semiconductors

Masao Takahashi

E-mail:taka@gen.kanagawa-it.ac.jp

## Abstract

We have studied the two types of impurity electron states in magnetic semiconductors as EuO; the donor electron state introduced by Gd-doped and the trapped electron state on O-ion vacancy. The conduction electrons are strongly affected by magnetic order, i.e. the magnetic field and temperature, through the  $s$ - $f$  exchange interaction. The effect of magnetic order on the bound electron will be different from that on the conduction states. In this study, we studied two specific cases, the paramagnetic state and the completely ferromagnetic case. We also discuss the mechanism of metal-insulator transition in Eu-rich EuO.

Key Words: magnetic semiconductor (MS), exchange interaction, coherent potential approximation (CPA), impurity, defect

## 1 はじめに

EuO、EuS を代表とする磁性半導体は、NaCl 型の結晶構造で、各 Eu イオンに  $4f$  電子からなる局在スピンをもち、典型的なハイゼンベルグ型の磁性体と考えられている [1-8]。EuO、EuS そのものは絶縁体だが、何らかの形で伝導電子が導入されると、この伝導電子

( $d$ -電子) と局在  $f$  スピンとの間にはたらく  $d$ - $f$  交換相互作用が原因となって、異常な磁氣的伝導現象が観測される。例えば Gd をドーピングすると、+2 価の Eu が +3 価の Gd で置換されてドナーができ、電気抵抗は図 1 のような温度変化を示す。図 2 は、これまで広く使われてきたエネルギーバンドの説明図である。2 $p$  の価

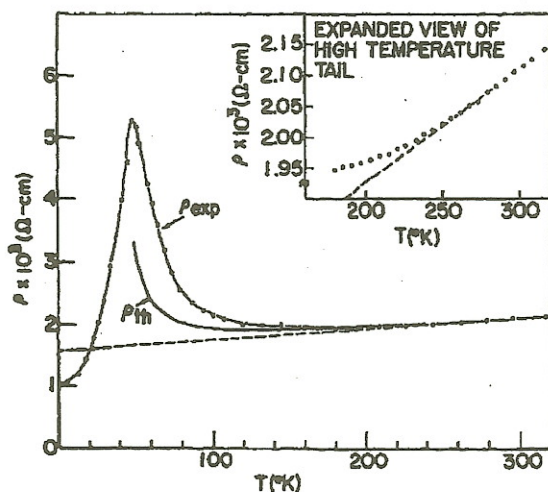


図 1: 1% Gd-doped EuS の電気抵抗 (Molner, 1968)

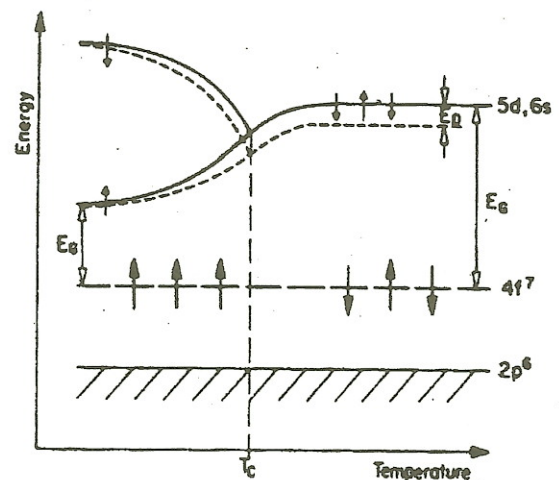


図 2: エネルギーバンドの温度変化の説明図 (Wachter, 1979)

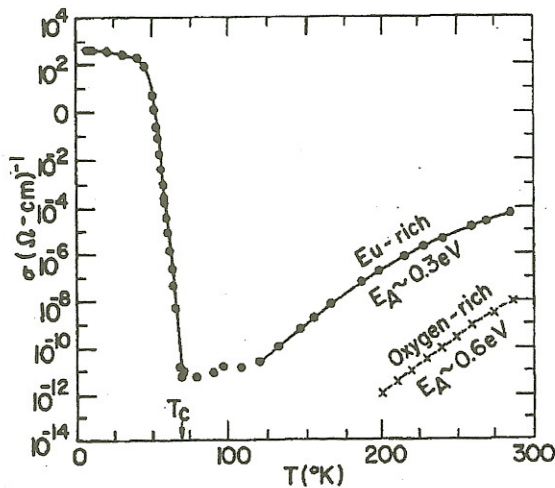


図 3: Eu-rich EuO の金属－絶縁体転移 (Torrance, 1972)

電子バンドと 5d からなる伝導電子バンドの間に、よく局在した 4f 準位がある。温度が下がって強磁性が実現すると、交換相互作用のために伝導電子バンドもエネルギー的に下がり、いわゆる磁気的赤方移行 (magnetic red shift) を起こす。しかし Gd をドーピングしたときには、常磁性温度で浅いドナー準位ができるが、エネルギーバンド端が磁化とともにどのように変化するかはこれまではっきりわかっていない。

EuO に酸素の格子欠陥があると、格子欠陥は +2 価のドナー (Double Donor) としてはたらき、図 3 に示すように、電気伝導度が 10 の 12 乗も変化する有名な金属－絶縁体転移を起こす。図 4 はこれまで広く引用されてきた金属－絶縁体転移のメカニズムの説明図である。Eu-rich EuO として知られるこの系では、格子欠陥に捕まった 2 電子は深い準位に束縛され磁化の影響を受けないが、伝導電子バンドは、磁化が生じるとエネルギー的に下がってくる。そのため、 $T_c$  より下のある温度で 2 つの状態は交差する。このとき格子欠陥に束縛されていた電子が伝導電子バンドに移り、金属－絶縁体転移が起こる。しかしこの説明には大きな矛盾があった。実験的に観測される束縛準位は 0.3 eV と深いのに、伝導電子バンドのエネルギーの下がり方は 0.26 eV と小さいから、温度が下がっても伝導バンドと束縛準位は交差しないのである。その後、He-like モデル以外にも、磁性ポーラロンなど幾つかの理論が出されたが、これといった決め手がないまま放置されてきた。これらの現象を今一度取り上げて、明らかにしようというのが、今回の研究の目的である [9–17]。

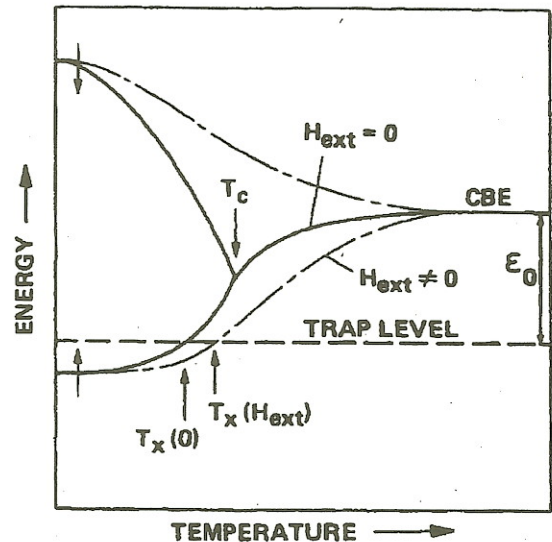


図 4: 金属－絶縁体転移の説明図 (Shapia, 1973)

## 2 EuO, EuS に対するパラメータの設定

EuO、EuS に対しては  $s-f$  モデルが従来から使われてきた。 $s-f$  モデルでは、系のハミルトニアンは次式で表される。

$$H = \sum_{m,n,\mu} \epsilon_{mn} a_{m\mu}^\dagger a_{n\mu} - \sum_{n\mu\nu} I \sigma_{\mu\nu} \cdot S_n a_{n\mu}^\dagger a_{n\mu} + H_f \quad (1)$$

ハミルトニアン第 1 項は運動エネルギーを表す。第 2 項は伝導電子と局在スピン間の交換相互作用で、簡単のため古典スピンを仮定すると、エネルギー固有値は  $+IS$  と  $-IS$  となる。バンド幅  $2\Delta$  の半楕円型のモデル・バンドを仮定すると、この系のパラメータは  $IS/\Delta$  となる。常磁性のときはスピンの向きがランダムであるとして、CPA を適用した結果を図 5 に示す。横軸はエネルギーで、縦軸は交換相互作用の大きさを変えて状態密度を示している。交換相互作用の値が小さいときはモデル・バンドの形状をよく保つが、 $IS/\Delta$  の値が大きくなると多重散乱のためにバンドが広がり、交換相互作用の固有値である  $+IS$  と  $-IS$  を中心とする 2 つのバンドに分裂する。同時に、 $IS/\Delta$  の値に応じて、バンドの底のエネルギーも低下する。一方強磁性になると、図 6 に示すように、up - spin band は低エネルギー側に、down - spin band は高エネルギー側にそれぞれ  $IS$  だけシフトする。このときのバンドの底のエネルギー低下が、光吸収で観測される magnetic red shift だと考えられる。図 7 には、常磁性でのバンドの底のエネルギー



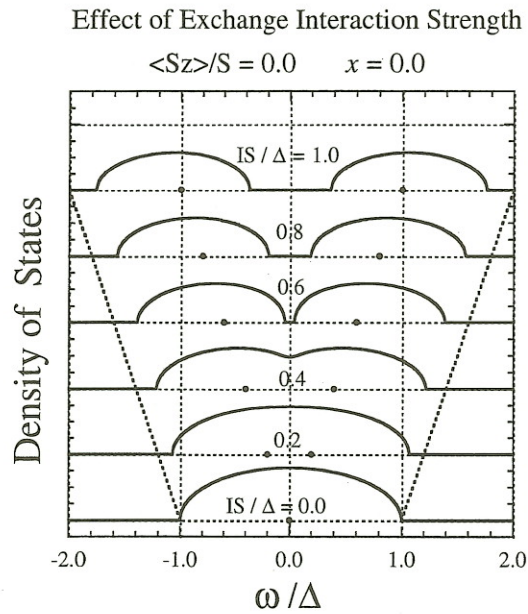


図 5: 常磁性 EuO、EuS

の下がり、 $IS/\Delta$  の関数として示した。エネルギー値は  $IS$  で規格化して示してある。図中には、交換相互作用の大きさ  $0.35\text{eV}$  が共通であるとして、EuO、EuS、EuSe で実験的に観測される magnetic red shift を示した。この図から今回私達は、EuO に対して、 $IS/\Delta = 0.2$  つまり  $d$  バンド幅  $3.5\text{eV}$  を仮定した。

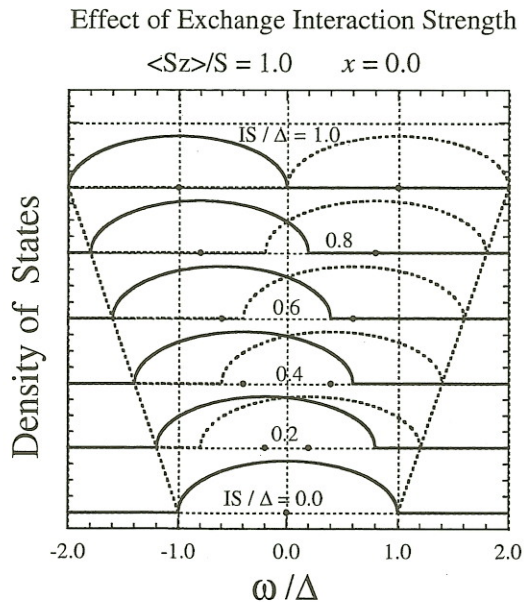


図 6: 強磁性 EuO、EuS

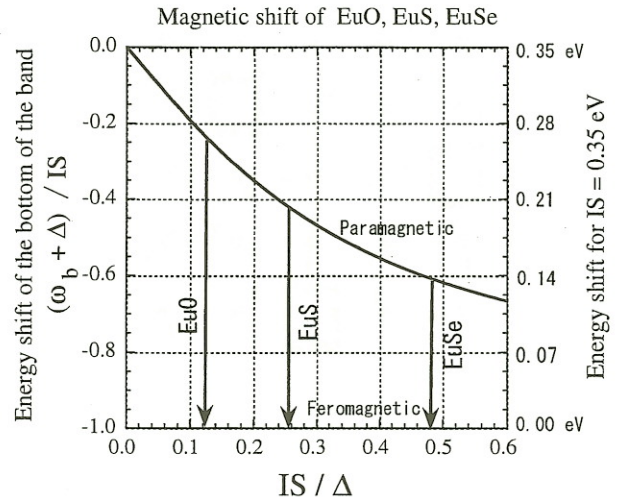


図 7: Magnetic red shift

### 3 モデルの設定

EuO に不純物を導入したときのモデル・ハミルトニアンは、次のように設定した。

$$H = \sum_{m,n,\mu} \varepsilon_{mn} a_{m\mu}^\dagger a_{n\mu} + \sum_n u_n a_{n\mu}^\dagger a_{n\nu} + H_f \quad (2)$$

ここで、 $n$  番目のサイトに置かれているのが Eu イオンならば、

$$u_n = -I\sigma_{\mu\nu} \cdot S_n \quad (3)$$

とし、Gd イオンならば

$$u_n = -E_C - I\sigma_{\mu\nu} \cdot S_n \quad (4)$$

とおく（図 8）。他方、Eu-rich EuO では、格子欠陥では交換相互作用は置かず、引力ポテンシャル  $-E_C$  だけ

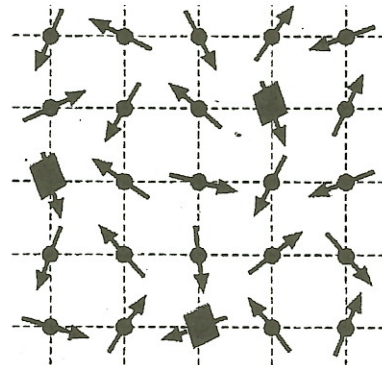


図 8: Gd-doped EuO のモデル

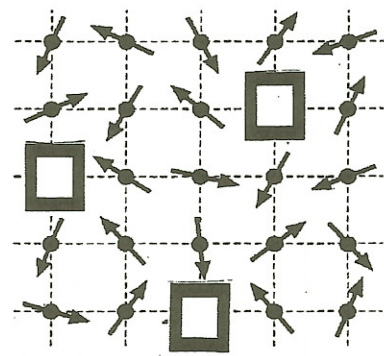


図 9: Eu-rich EuO のモデル

を置く (図 9)。つまり、

$$u_n = -E_C \quad (5)$$

とする。

本研究では、不純物 (Gd) および格子欠陥はランダムに Eu と置換されていると考えて CPA を適用した。

#### 4 計算結果と考察

##### 4.1 Gd-doped EuO の場合

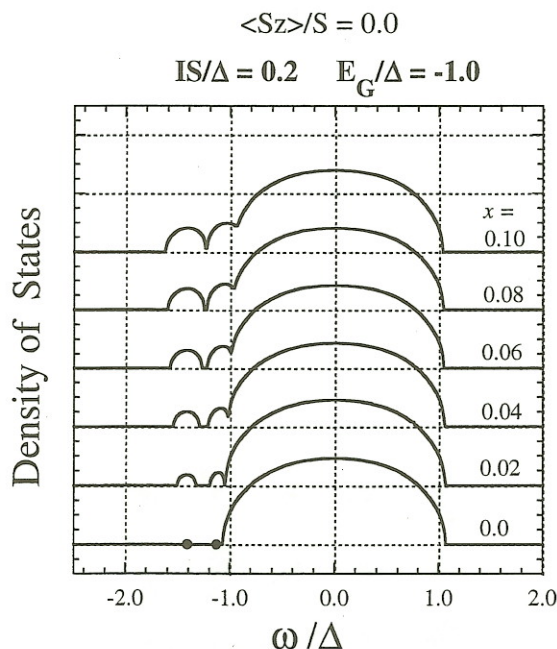


図 10: Gd-doped EuO (深い準位、常磁性)

まず最初に、深い引力ポテンシャル  $E_C/\Delta = 1$  を仮定して、Gd 濃度  $x$  を変えた場合の状態密度の結果を、図 10 (常磁性の場合) と図 11 (強磁性の場合) に示す。

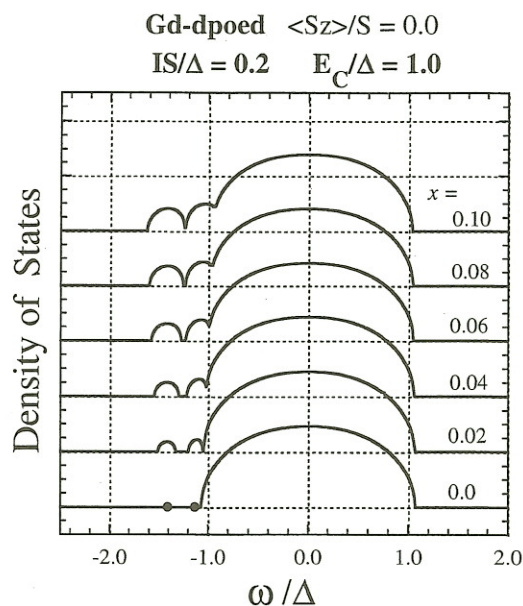


図 11: Gd-doped EuO (深い準位、強磁性)

深い引力準位を仮定した場合の特徴として、電子スピンの Gd サイトにある局在スピンの向きに平行か反平行かに対応した 2 つの不純物準位が生じる。しかし実際には Gd-doped EuO ではこのような 2 つの不純物準位は観測されていない。それは、引力ポテンシャルがここで仮定したケースよりも浅いためであると考えられる。次に実験と比較するために、浅い引力ポテンシャル  $E_C/\Delta = 0.5$  を仮定した場合の結果を、バンドのすその部分を拡大して、図 12 (常磁性の場合) と図 13 (強磁性の場合) に示す。この場合には常磁性で Gd スピンと平行結合の不純物準位だけが出現し、Gd 濃度が 0.6 % 以上になると伝導バンドと一体化していく。一方、強磁性になると、伝導電子バンドは低エネルギー側に下がるので、不純物準位はなくなる。

##### 4.2 Eu-rich EuO の場合

次に、Eu-rich EuO の結果を  $E_C/\Delta = 1$  として、図 14 (常磁性の場合) と図 15 (強磁性の場合) に示す。格子欠陥サイトに局在スピンはないから、常磁性では 1 つの不純物準位しか生じない。図 16 (常磁性の場合) と図 17 (強磁性の場合) には、バンドのすその部分を拡大して示す。常磁性では実験値とほぼ同じくバンド端の下約 0.3eV のところに不純物準位があり、格子欠陥濃度  $x$  が 1% まで増加しても不純物バンドは分離したままである。しかし、強磁性になると、不純物バン



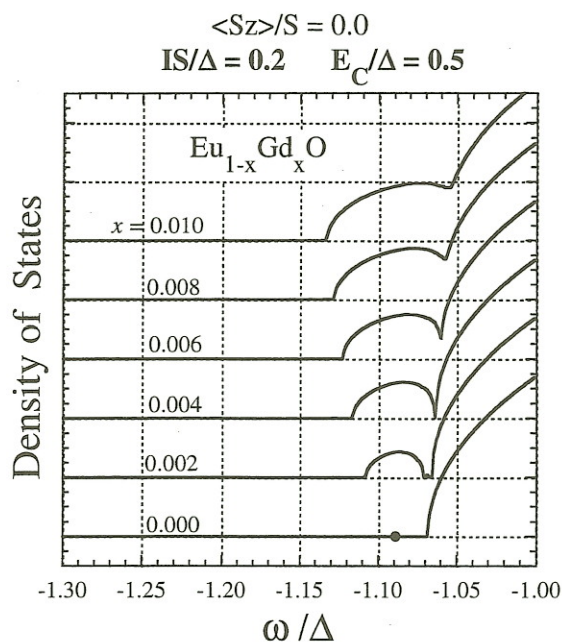


図 12: Gd-doped EuO（浅い準位、常磁性）

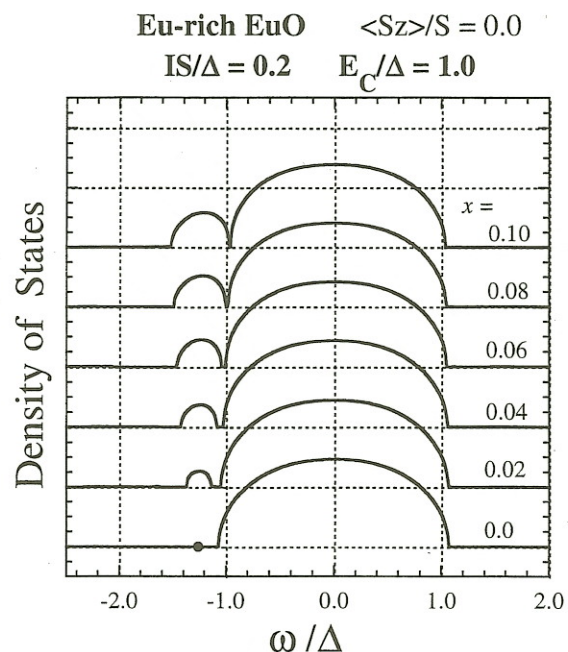


図 14: Eu-rich EuO（全体、常磁性）

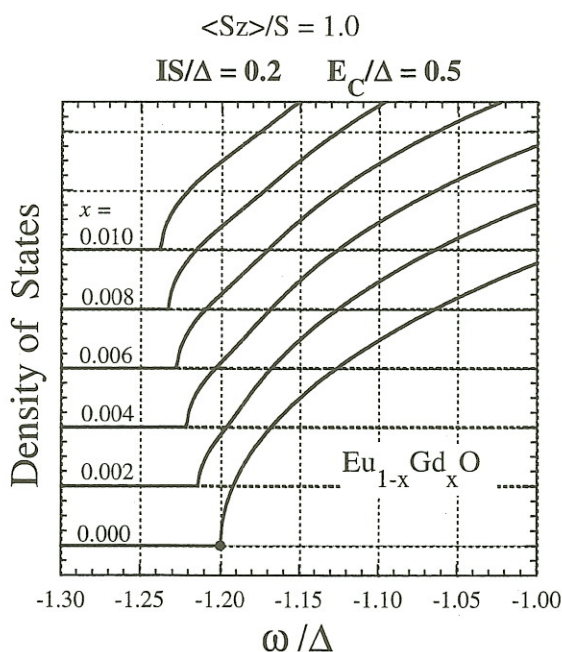


図 13: Gd-doped EuO（浅い準位、強磁性）

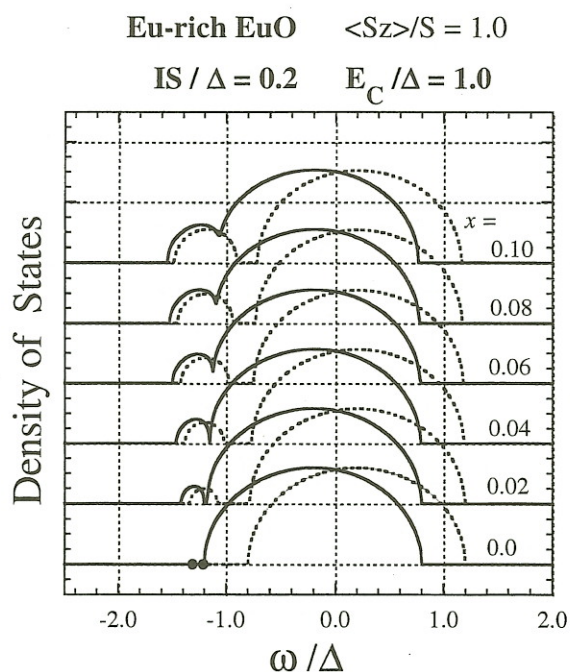


図 15: Eu-rich EuO（全体、強磁性）

ドは↑スピンと↓スピンの2つの不純物バンドに分離していく。この↓スピンの不純物バンドが伝導電子バンドと交差して、Eu-rich EuOの金属—絶縁体転移が引き起こされていると考えられる。

## 5 まとめ

私たちは、簡単なモデルにもとづいて、常磁性と強磁性のEuOの不純物バンドを計算した。以上をまとめると、Gd-doped EuOの不純物状態は、

- (1) Gd濃度が  $x < 1\%$  のときには、電子スピンと局在スピンの平行結合状態である。

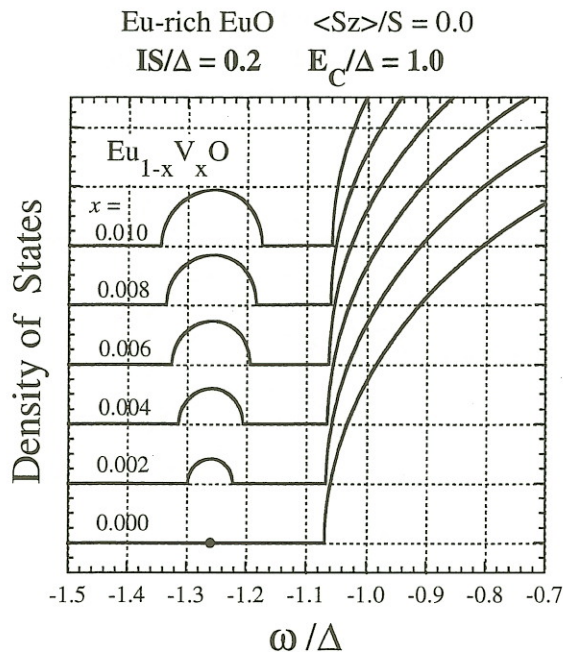


図 16: Eu-rich EuO (バンドの裾、常磁性)

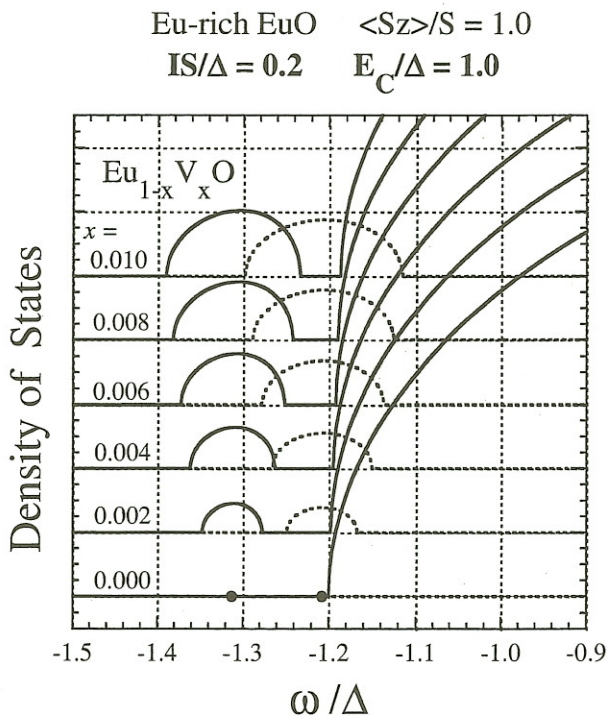


図 17: Eu-rich EuO (バンドの裾、強磁性)

(2) 常磁性では分離した浅いドナーであっても強磁性になると親バンドと融合化する傾向にある。

(3)  $x > 1\%$  では、全温度で親バンドと融合している。

Eu-rich EuO では、

(1) He-like model であっても、格子欠陥の不純物準

位はエネルギー的に一定ではなく、強磁性になると 2 つの不純物バンドに分裂する。このため、↓スピンの捕獲電子が↑スピンの伝導帯に移ることができ、金属-絶縁体転移が起きている。

(2) 今回のモデルで O の格子欠陥の 2 電子捕獲中心の特徴がきちんと取り込まれているかどうかは、まだ検討の余地がある。

#### 参考文献

- [1] 磁性半導体のレビューとして、A. Mauger and C. Godart: Phys. Rep. 141 (1986) 51.
- [2] P. Wachter: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 1 (North-Holland Publ. Co., 1979) p. 507.
- [3] S. von Molnar and T. Kasuya: Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1757.
- [4] J. B. Torrance, M. W. Shafer, and T. R. McGuire: Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1168.
- [5] Y. Shapia, S. Foner, and T. B. Reed: Phys. Rev. B 8 (1973) 2299.
- [6] Y. Shapia, S. Foner, R. L. Aggarwal and T. B. Reed: Phys. Rev. B 8 (1973) 2316.
- [7] M. Takahashi and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. 52, (1983) 3127.
- [8] M. Takahashi and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. 52, (1983) 3138.
- [9] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D.-J. Huang: Phys. Rev. Lett. 88, (2002) 047201.
- [10] T. Matsumoto, K. Yamaguchi, M. Yuri, K. Kawaguchi, N. Koshizaki and K. Yamada: J. Phys.: Condens. Matter 16, (2004) 6017.
- [11] A. Comment, J.-P. Ansermet, C. P. Slicher, H. Rho, C. S. Snow, and S. L. Cooper: Phys. Rev. B 72, (2005) 014428.

- [12] H. Ott, S. J. Heise, R. Sutarto, Z. Hu, C. F. Chang, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, and L. H. Tjeng : Phys. Rev. B **73**, (2006) 094407.
- [13] R. Schiller and W. Nolting: Phys. Rev. Lett. **86**, (2001) 3847.
- [14] P. Sinjukow and W. Nolting: Phys. Rev. B **69** (2004) 214432.
- [15] P. Sinjukow and W. Nolting: J. Magn. Magn. Mat. 272-276, e303 (2004)
- [16] D. B. Ghosh and M. De, and S. K. De: Phys. Rev. B **70** (2004) 115211.
- [17] Masao Takahashi : 4th International Conference on Physics and Application of Spin-related phenomena in Semiconductors (August, 15-18, 2006, Sendai) Program and Abstracts Booklet, PB47.