

## [研究論文] La-doped EuO と Gd-doped EuO の違い

高橋正雄

基礎・教養教育センター

Difference between La-doped EuO and Gd-doped EuO  
Masao TAKAHASHI

## Abstract

We have studied the electronic, magnetic and transport properties of Gd-doped EuO and La-doped EuO. Gd is a magnetic impurity, while La is a nonmagnetic impurity. Applying the dynamical coherent potential approximation (Dynamical CPA) to simple models, we have calculated the density of states (DOS), magnetization curve, enhanced Curie temperature  $T_C$ , and electronic resistivity. Based on the calculated results we discuss the difference in the properties of electron-doped EuO, Gd-doped EuO and La-doped EuO.

Keywords: magnetic semiconductor, exchange interaction, coherent potential approximation (CPA), electron-doped EuO, Gd-doped EuO, La-doped EuO

## 1 はじめに

キュリー温度 70K のハイゼンベルク型強磁性半導体として知られている EuO 自体は NaCl 型のイオン結晶 (絶縁体) である [1,2]。スピントロニクス材料として実用化させるためには、何らかの方法でキュリー温度を常温近くまで上げることが望まれる。これまで主に実施されてきたのは Gd をドーピングする方法で、Gd 濃度  $x$  が 7% 前後のとき、キュリー温度 125K まで上昇するが、それ以上 Gd を加えると次第に下がり始めることがわかっている [3,4]。Gd をドーピングすると、+2 価の Eu イオンと置き換わった +3 価の Gd イオンは、電子を 1 つ供給する。Gd 濃度が小さいうち  $x \leq 0.1\%$  は浅いドナー準位だが、濃度が大きくなると ( $x \geq 1\%$ ) 不純物バンドは EuO のバンドに融合する。EuO の伝導帯に導入された電子は、強い  $d-f$  交換相互作用を通じて局在  $f$  スピン間の交換相互作用を増強し、キュリー温度が上昇する。前回までの私達の研究で、このとき Gd サイトの  $f$  スピンとドナー電子のスピンとは、平行に強く結合していることがわかっている [5-9]。

最近 Gd の代わりに他の元素をドーピングしてキュリー温度を上げようとする試みが行われている [10-12]。関連する元素の基底状態の中性原子の外殻電子配置を記すと、Eu:  $4f^7 6s^2$ 、Gd:  $4f^7 5d 6s^2$ 、La:  $5d 6s^2$ 、Lu:  $4f^{14} 5d 6s^2$  である。Gd と Eu は半分だけ満たされた  $4f$  殻をもち ( $4f^7$ )、全角運動量  $S = 7/2$  の磁性原子だが、La と Lu は非磁性原子である。つまり La は  $4f$  電子をもち、Lu は  $4f$  電子が 14 個なので全角運動量が 0 となっていて、局在スピンを持たない。Miyazaki らは La-doped EuO で希土類強磁性半導体の最高キュリー温

度  $T_C \sim 200$  K を報告したが [10]、この種の実験結果は、同じ原子種、近い濃度であっても、報告ごとに大きく違っている。Mairoser らはその原因として、測定時の磁氣的バックグラウンドの違いや磁気データから  $T_C$  を算出する際の方法に問題があるとしている [11]。いずれにしても、試料精度の改良 (とりわけ格子欠陥の制御) も含めて今後実験的にも詳細な検証が必要である。

理論的立場からも、磁氣的不純物をドーピングした場合と非磁氣的不純物をドーピングした場合の違いと類似性の原因を明確にしておくことは意義がある。本研究では、簡単なモデルに動的 CPA を適用して、その結果を比較検討する。

## 2 モデルと動的 CPA の適用

動的 CPA についての詳細に関しては既に報告済みであるので [7,13]、ここでは要点を手短かに記す。本研究では EuO 結晶中の Eu サイトが、Gd イオン磁氣的不純物) や La イオン (非磁氣的不純物) とランダムに置換したと仮定する。このモデルに対して、私達は次の簡単なハミルトニアンを考える。

$$H = \sum_{m,n,\mu} \varepsilon_{mn} a_{m\mu}^\dagger a_{n\mu} + \sum_n u_n + H_f \quad (1)$$

第 1 項は電子の運動エネルギーで、これまでの研究と同様に次の半楕円型モデル・バンドを仮定する。

$$D_0(\omega) = \frac{2}{\pi\Delta} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\Delta}\right)^2} \quad (2)$$

第 2 項の  $u_n$  は電子が  $n$  サイトで受ける局所的ポテンシャルで、そのサイトを Eu イオンが占めるか、Gd イ

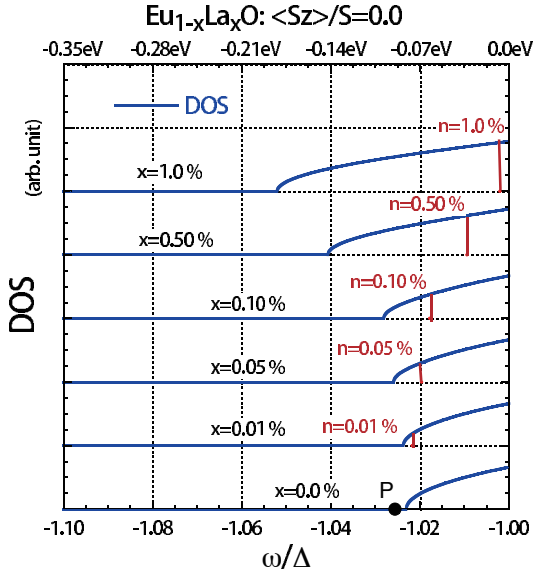


図 1: 色々な濃度  $x$  の La をドーブしたときの常磁性状態  $\langle S_z \rangle / S = 0.0$  での状態密度 (DOS)。縦線は電子濃度  $n = x$  のフェルミ準位の位置を示す。  $x = 0.0\%$  の横線上の点 P は、  $x \rightarrow 0.0$  の不純物準位の位置を示す。

オンを占めるか、La イオンが占めるかによって異なる。Eu サイトでは

$$u_n^{\text{Eu}} = - \sum_{\mu\nu} I\sigma_{\mu\nu} \cdot S_n a_{n\mu}^\dagger a_{n\nu} \quad (3)$$

Gd サイトでは、

$$u_n^{\text{Gd}} = - \sum_{\mu\nu} I\sigma_{\mu\nu} \cdot S_n a_{n\mu}^\dagger a_{n\nu} - E_C \sum_{\mu} a_{n\mu}^\dagger a_{n\mu} \quad (4)$$

La サイトでは、

$$u_n^{\text{La}} = -E_C \sum_{\mu} a_{n\mu}^\dagger a_{n\mu} \quad (5)$$

とする。手短かに説明すると、Gd イオンと La イオンの違いは、そのサイトのポテンシャルが電子と局在スピンのとの交換相互作用を含んでいくか否かである。Eu イオンが非磁性イオン La で置き換わった時には、 $f$  スピン間のハイゼンベルク型の交換相互作用つまり式 (1) の第 3 項  $H_f$  は当然変更を受けるが、本研究ではそれを無視してキュリー温度  $T_0 = 70\text{K}$  の強磁性体となるように設定した。

計算を実行する上で、使ったその他のパラメーターは Gd-doped EuO の研究で使ったものと同じで、以下の通り [7]。交換相互作用の大きさを  $IS = I_{df} \times S = 0.1 \times (7/2) = 0.35 \text{ eV}$ 、半楕円型モデル・バンドの幅として広いバンド幅  $2\Delta = 7.0 \text{ eV}$  を仮定し、+2 価のイオンが +3 価のイオンで置換されたことによる引力ポテンシャル  $E_C = 0.5\Delta$  にとる。

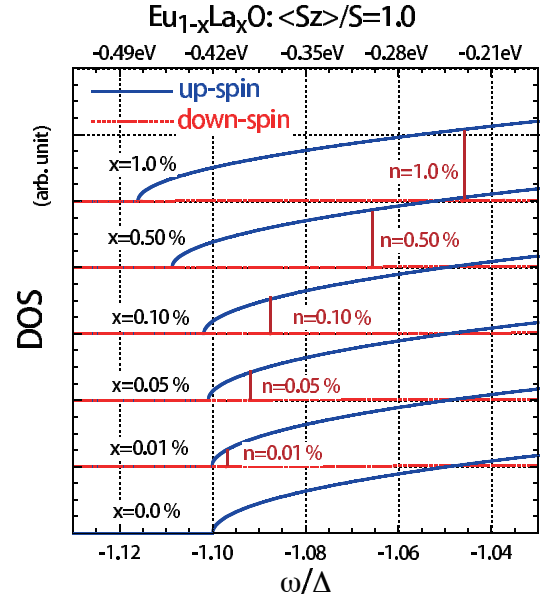


図 2: 色々な濃度  $x$  の La をドーブしたときの強磁性状態  $\langle S_z \rangle / S = 1.0$  での状態密度 (DOS)。縦線は電子濃度  $n = x$  のフェルミ準位の位置を示す。up-spin DOS と down-spin DOS が描かれているが、このエネルギー領域では down-spin DOS はほぼ 0.0 である。

### 3 計算結果と考察 (状態密度)

図 1 に常磁性状態 ( $\langle S_z \rangle / S = 0.0$ ) での、様々な La 濃度  $x$  についての状態密度 DOS を示した。  $x \rightarrow 0$  での不純物準位のエネルギー  $E_p$  は

$$\omega_p = -E_C - \frac{\Delta^2}{4} \left\{ \frac{p}{E_C - IS} + \frac{a}{E_C + I(S+1)} \right\} \quad (6)$$

で計算される。ここで  $S = 7/2$  に対して係数  $p = (S+1)/(2S+1) = 7/16$ 、  $a = S/(2S+1) = 9/16$  である。数値計算をすると  $\omega_p = -1.025568\Delta$  を得る。常磁性状態の EuO のバンドの底のエネルギーは  $\omega_b = -1.023095\Delta$  だから、EuO のバンドの底と不純物準位のエネルギー差は  $\omega_b - \omega_p = 0.0025\Delta = 0.00875\text{eV}$  となり、Gd-doped EuO の  $0.0083\Delta = 0.029\text{eV}$  と比べても非常に小さい。そのために、  $x = 0.01\%$  ですですに伝導電子帯に一体化してしまい、不純物バンドは実質的に形成されない。これは Gd-doped EuO では  $x = 0.1\%$  くらいまで不純物バンドが存在し ([7] の FIG. 7 参照)、キュリー温度  $T_C$  を上昇させるための最少 Gd 濃度  $x_c$  の有無が議論になったのと対照的である。

図 2 に強磁性状態 ( $\langle S_z \rangle / S = 1.0$ ) での、様々な La 濃度  $x$  についての状態密度 DOS を示した。強磁性では Gd-doped EuO と同様に ([7] の FIG. 8 参照)、不純物状態は EuO のバンドと一体化されている。

図 3 に、La の濃度  $x$  が、(a)  $x = 1.0\%$ 、(b)  $x = 3.0\%$ 、(c)  $x = 5.0\%$  の 3 つの場合について、状態密度の磁化 ( $\langle S_z \rangle / S$ ) 変化を示す。Gd-doped EuO の  $x = 1.0\%, 7.0\%, 15\%$  の結果 ([7] の FIG. 11、FIG. 12、

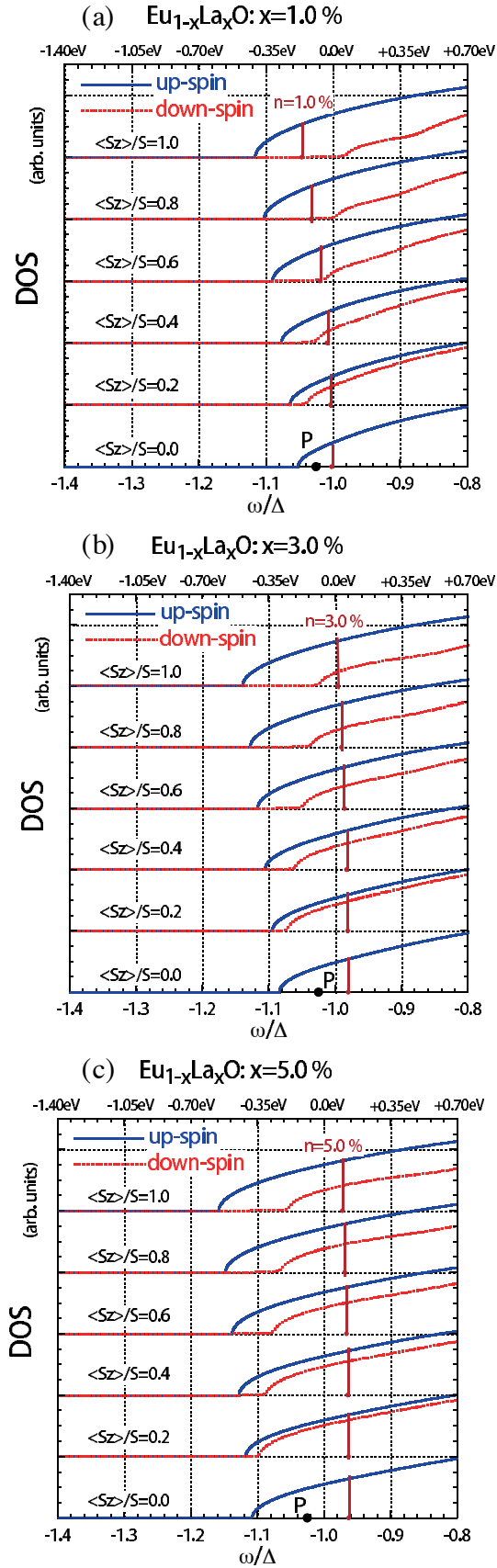


図 3: 磁化  $\langle S_z \rangle / S = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  に対して描かれた La-doped EuO の状態密度 (DOS)。 (a)(b)(c) はそれぞれ、La の濃度  $x = 1.0\%, 3.0\%$  と  $5.0\%$  の場合である。

FIG. 13) と比較検討すると、 $x = 1.0\%$  の場合に Gd-doped EuO が不純物バンドに由来するバンドの裾を有しているのを除けば、La-doped EuO と Gd-doped EuO は非常によく似ていることがわかる。

#### 4 計算結果と考察 (磁化曲線)

図 4 に電子濃度  $n$  が不純物濃度  $x$  に等しいと仮定して計算した温度-磁化曲線を示す。状態密度の計算結果が示すように、La をドーピングした時には不純物単位が非常に浅く、不純物バンドが実質的に形成されない。そのため、磁化曲線は Gd-doped EuO (Ref. [7]) の Fig. 15(a) よりむしろ Electron-doped EuO (Ref. [7]) の Fig. 4(a) に近い。つまり、分子場近似とブリルアン関数を組み合わせて得られる標準的な磁化曲線からのずれ、すなわち濃度  $x$  が小さい時の磁化曲線の 2 ドーム構造が Gd-doped EuO よりも顕著に表れる。実際この結果は、Melville らの 5% La-doped EuO と 5% Gd-doped EuO の磁化曲線で比較の実験結果 (Ref. [14] の FIG. 2) と一致する。

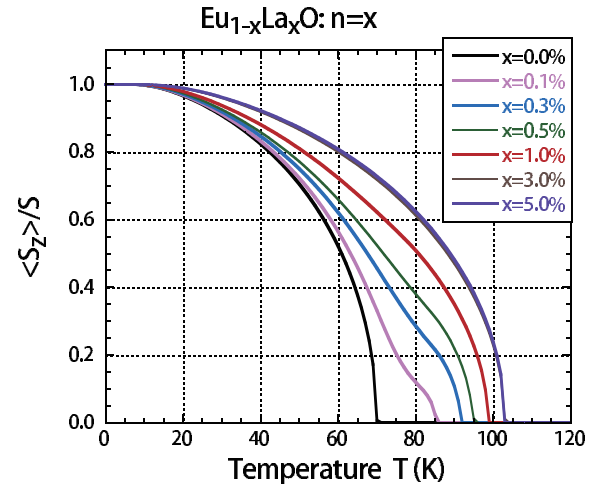


図 4: 色々な La 濃度  $x$  に対して計算された La-doped EuO の磁化曲線。電子濃度  $n = x$  が仮定されている。

図 5 に電子濃度  $n$  と不純物濃度  $x$  が等しいと仮定して計算した  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  のキュリー温度  $T_C$  を示す。参考のため、前回までに得た仮想結晶場近似 (VCA=Virtual Crystal Approximation) [5]、Electron doped EuO [6] と Gd-doped EuO [7] の結果も同じ図の中に示している。La-doped EuO の  $T_C$  の  $n$  依存性の特徴を以下にあげる。(i)  $n$  が小さいところでは Electron-doped EuO の結果に近く、少量の La を導入しただけで  $T_C$  はすぐに上昇する。これは Gd-doped EuO と異なり不純物バンドを実質的に形成しないことに由来する。(ii)  $n \geq 1.0\%$  では Gd-doped EuO よりも  $T_C$  は低い。これは、Gd-doped では  $\text{Eu}^{2+}$  が磁性イオンの  $\text{Gd}^{3+}$  で置換されているのに対して、La-doped では非磁性イオンの  $\text{La}^{3+}$  で置換されているため、伝導電子帯の磁化分極の効果が小さくなる

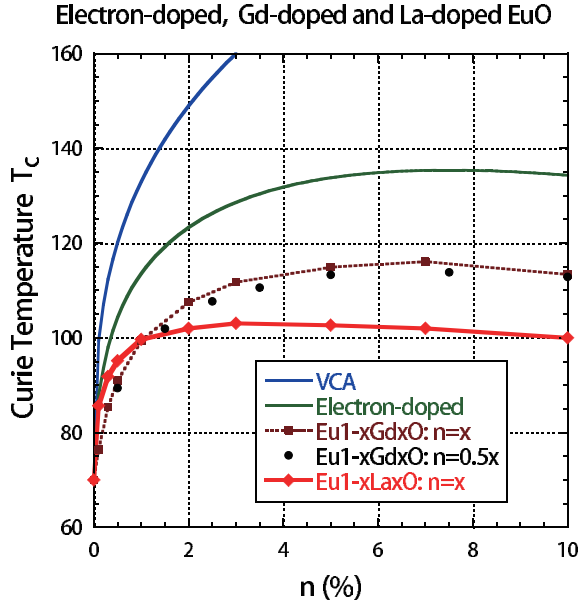


図 5: 電子濃度  $n$  の関数として示したキュリー温度の比較。 $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  のキュリー温度  $T_c$  は今回計算したものだが、他は前回までの結果 (Ref. [7] の FIG. 3 のデータ) を使っている。本文参照。

ためである。この結果は、Melville らの 5% La-doped EuO と 5%Gd-doped EuO の  $T_c$  の実験結果 (Ref. [14] の FIG. 2) と一致する。(iii) 今回の簡単化されたモデルでは、 $f$  スピン系はハイゼンベルク・モデル  $H_f$  のまま使われている。実際には磁性イオンが非磁性イオンに置き換わっているのだから、 $T_c$  は図 5 に示したものよりも更に低いと予想される。したがって、今回のモデルでは、Miyazaki らが実現したとする La-doped EuO での  $T_c \sim 200$  K [10] は説明できない。

## 5 計算結果と考察 (電気抵抗)

非縮退電子系に対する電気伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma_\mu = \sigma_0 \int d\omega \left( -\frac{df(\omega)}{d\omega} \right) \times \Delta \int_{-\Delta}^{\Delta} d\varepsilon \left[ \text{Im} \frac{1}{\omega - \varepsilon - \Sigma_\mu} \right]^2 \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

ここで  $f(\omega)$  はフェルミ分布関数である。Electron-doped EuO だけではなく、不純物バンドが EuO のバンドと合流したとみなせる場合 (La-doped EuO や濃度  $x \geq 1.0\%$  の Gd-doped EuO) では、伝導電子系は縮退したもののみとみなせる。その場合には  $f(\omega)$  の微分はデルタ関数に帰着するので、フェルミ・エネルギー  $\omega = \varepsilon_F$  のみが積分に寄与するので、

$$\sigma_\mu = \sigma_0 \times \Delta \int_{-\Delta}^{\Delta} d\varepsilon \left[ \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_F - \varepsilon - \Sigma_\mu} \right]^2 \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

となる。

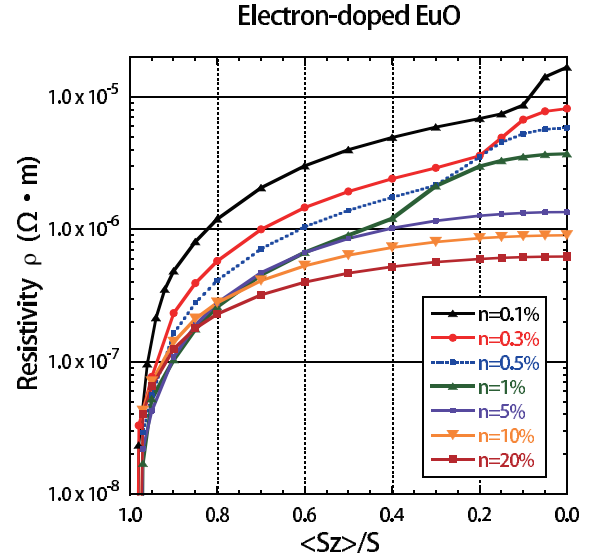


図 6: EuO の伝導電子バンドに様々な電子濃度  $n$  を導入した場合の電気抵抗率  $\rho$  を磁化  $\langle S_z \rangle / S$  の関数として示した。 $\rho$  は対数スケールでプロットされていることに注意。

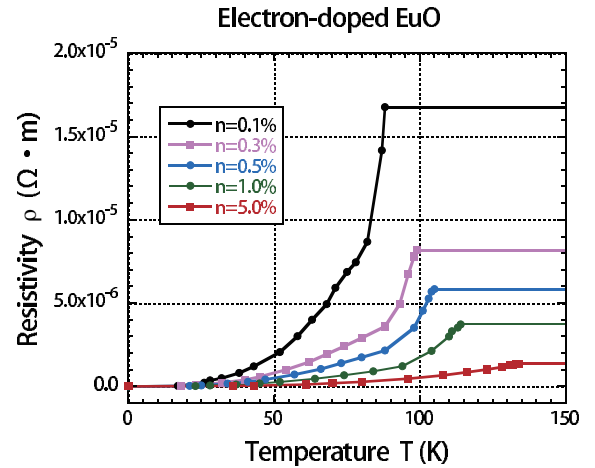


図 7: EuO の伝導電子バンドに様々な電子濃度  $n$  を導入した場合の電気抵抗率  $\rho$  を温度  $T$  の関数として示した。 $\rho$  は線形スケールでプロットされていることに注意。本文参照。

ここで  $\sigma_0 = \frac{4e^2}{9\pi^2\hbar a}$  は定数で、EuO の場合には、 $\sigma_0 = 2.132 \times 10^4$  ( $1/\Omega \cdot \text{m}$ ) で、 $\rho_0 \equiv \frac{1}{\sigma_0} = 4.690 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  である。

表式 (7) と (8) は、Gd-doped EuO や La-doped EuO にも適用できるが、今回はまず Electron-doped EuO について電気抵抗率  $\rho = 1/(\sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow)$  を計算し、図 6 と図 7 に示す。図 6 は、磁化  $\langle S_z \rangle / S$  の関数としての電気抵抗率  $\rho$  である。電子濃度  $n$  はフェルミ・エネルギー  $\varepsilon_F$  を通じて電気伝導率  $\sigma_\mu$  に反映される。私たちは既に電子濃度  $n$  の関数としての Electron-doped EuO の磁化-温度曲線を求めているので (Ref. [7] の FIG. 4(a))、それを使って温度  $T$  の関数として  $\rho$  を表したのが図 7 である。



Electron-doped EuO では  $s$ - $f$  モデルに動的 CPA を適用して計算している。1998 年に発表した電気抵抗率の論文では自由電子型のモデル・バンドを使っているが [15]、今回の研究では半楕円型モデル・バンドを使っている点異なる。しかし、 $IS$  の小さい場合に対する表式は、ほぼ同じ手順で導けるので、補足にまとめておく。

私たちは、式 (8) を使って Gd-doped EuO と La-doped EuO の電気伝導率の計算を試みた。しかし結果は、不純物サイトによる散乱効果が、 $f$  スピンのゆらぎによる散乱よりも非常に大きすぎる結果となった。これは次のまとめでも書くように、実際の結晶中での他の電子による遮蔽効果を見逃したためだと考えられる。

## 6 まとめ

本研究では、簡単なモデルに動的 CPA を適用することにより、Electron-doped EuO、Gd-doped EuO と La-doped EuO の違いを明らかにしようと試みた。Gd-doped と La-doped の違いは、Eu を磁性イオン (Gd) で置換するか非磁性イオン (La) で置換するかの違いである。本研究では、状態密度、不純物バンドの振る舞い、磁化曲線、キュリー温度、電気抵抗率などの計算を行った。

状態密度に関する計算結果は、Gd か La かの違いが顕著なのは不純物濃度が小さい場合 ( $x \leq 1\%$ ) で、不純物濃度がそれ以上大きい場合 ( $x \geq 1\%$ ) にはあまり違いがないことを示唆している。実際この結果は、5%での Gd-doped、Lu-doped、La-doped の比較の実験結果と一致する [14]。したがって  $x \geq 1\%$  では、供給されたドナー電子は自由電子の性格が強く、ドナー中心である Gd や La との相互作用は非常に弱くなっていることが期待される。この理由の 1 つに、静的誘電率の高さ ( $\epsilon_0 = 24$ ) が挙げられる。つまり、他の電子によるスクリーニングの効果と相まって、ドナー中心である Gd や La の影響が小さくなっていると考えられる。

本研究のモデルでは、ドナー中心と捕獲電子との間の引力は  $E_C$  で取り入れられているが、その中には遮蔽効果は全く入っていない。したがって、磁化曲線は電子の局在性の効果を取り込みていて、電気抵抗率は高くなりすぎているものと思われる。

また今回のモデルからは、Miyazaki らが観測した  $T_C = 200$  K は出てこない [10]。Miyazaki らは酸素格子欠陥またはその複合物を含む試料で、いわばクラスターのようにになっている個所の磁性を測定したのではないかと思われるが、いずれにしても更に系統だった高純度試料の実験的検証が望まれる。

## 7 補足 ( $IS \rightarrow 0$ での電気伝導率の計算)

$IS$  が十分小さく 2 次摂動近似が成立する場合に関しては、自由電子型のバンドの電気伝導率の表式をす

で別の論文で発表している [15]。ここでは楕円型バンドでの表式をまとめておく。

式 (8) で、 $\Sigma_\mu = R + iA$  とおくと、

$$\sigma_\mu = \sigma_0 \times \Delta \int_{-\Delta}^{\Delta} d\varepsilon \left[ \frac{A}{(\varepsilon_F - \varepsilon - R)^2 + A^2} \right]^2 \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

となる。 $IS$  が十分小さいとき、 $|A|$  も  $|R|$  も十分小さく、積分の寄与は  $\varepsilon \approx \varepsilon_F$  の周辺からだけなので、そのとき分母が 0 になる部分以外は積分の外に出すことができ、更に積分範囲を  $(-\infty, +\infty)$  に変更してもよい。

$$\sigma_\mu = \sigma_0 \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon_F}{\Delta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \times \Delta \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[ \frac{A}{(\varepsilon_F - \varepsilon)^2 + A^2} \right]^2 \quad (10)$$

この積分は簡単に計算できて、

$$\sigma_\mu = \frac{\pi}{2} \sigma_0 \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon_F}{\Delta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \times \frac{\Delta}{\text{Im}\Sigma_\mu(\varepsilon_F)} \quad (11)$$

となる。

## 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] Sutarto *et. al*: Phys. Rev. B **80** (2009) 085308.
- [4] T. Mairoser *et.al*: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 257206.
- [5] M. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 075001.
- [6] M. Takahashi: J. Phys.: Conf. Ser. **400** (2012) 032096.
- [7] Masao Takahashi: Phys. Rev. B. **86** (2012) 165208.
- [8] 高橋正雄: 日本物理学会 2012 年次大会 (関西学院大学) 27aCE-4 講演概要集第 67 巻第 1 号第 4 分冊 p.757.
- [9] 高橋正雄: 神奈川工科大学研究報告 B 理工学編 **36** (2012) 27.
- [10] H. Miyazaki *et.al*: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 232503.
- [11] T. Mairoser *et.al*: Phys. Rev. **87** (2013) 014416.
- [12] Pan Liu *et.al*: J. Appl. Phys. **109** (2011) 07C311.
- [13] Masao Takahashi: Materials **3**(6) (2010) 3740.

- [14] A. Melville *et.al.*: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 222101.
- [15] M. Takahashi and K. Mitsui: J. Magn. Magn. Mater. **182** (1098) 329.