

強磁性半導体中の伝導電子状態

高橋正雄

A Conduction Electron State in Ferromagnetic Semiconductor

Masao TAKAHASHI

Abstract

The density of state is calculated by Green Function method in order to study a conduction electron state in ferromagnetic semiconductor theoretically. It is shown that the tail of the density of state sinks as temperature approaches to the Curie temperature and that the density of state becomes broad and flat in the whole energy at high temperature limit. Our result is reasonable for the case of $IS < 0.2W$, where IS is the strength of the s-f exchange energy and W is the conduction band width.

1. はじめに

磁性半導体において観測される電気伝導の諸現象は、局在スピン系と伝導電子との間に働く交換相互作用によるものである¹⁾。

例えば、代表的な磁性半導体である Eu-カルコゲナイト (EuX ; X=O, S, Se, Te) は、いずれも 2 倍の Eu^{2+} イオンと X^{2-} イオンとから構成される NaCl 型のイオン結晶である。そのバンド構造を見ると、カルコゲナイトイオンに由来する p -like な価電子帯と、 Eu^{2+} の $5d$ 及び $6s$ 軌道の性格を持つ広い幅の伝導電子帯が存在し、そのバンドギャップの間に Eu^{2+} の $4f$ 準位（狭い幅の $4f$ バンド）が位置している。各 Eu イオン内の $4f$ 電子は、局所性が強く、 $4f$ 電子間に働く原子内相互作用によって強く結合し、 $S=7/2$ のスピノン角運動量を持ち（軌道角運動量はない）、磁気モーメントを担う。以下これを f スピンと呼ぶ。

隣接する f スピン同志の間の相互作用は、通常のハイゼンベルク・モデルで記述できる。 Eu -カルコゲナイトの中で、 EuO , Eus は強磁性、 EuSe はメタ磁性、 EuTe は反強磁性体である。

純粋試料の Eu -カルコゲナイトそのものは絶縁体であるが、何らかの方法で過剰な電子が伝導帯に導入されると、この伝導電子（ d 電子）と局在 f スピン系と

の間に強い $d-f$ 交換相互作用が働き、これが多彩な電気伝導現象となって観測される。

磁性半導体の電気伝導は、磁性体の種類（強磁性か反強磁性か）によって異なるが、以下の話は主として EuO , EuS などの強磁性の場合に限ることにする。

実験的な立場からすると伝導電子を導入する方法は 3 つある。第一は光を照射することで主として magnetic exciton（磁気励起子）についての知見が得られる。第二は Eu^{2+} の一部を Gd^{3+} で置換することで、ドナーにゆるく束縛された形での magnetic impurity state (MIS; 磁気不純物状態) が実現する。第三はカルコゲナイトの格子欠陥を生成させることである。この格子欠陥に 2 つの電子が比較的深い準位に捕獲され、 Eu-rich EuO の場合には有名な金属一非金属転移を引き起こす。

いずれの場合にせよ、結晶中を運動する伝導電子は、 $d-f$ 交換相互作用を通して、 f スピン系秩序の影響を強く受ける。その主なものは、キューリー温度 T_c 近くでの局在スピン系のゆらぎによる散乱 (critical scattering) と、電子の局在化 (trapping) である。

現実の結晶試料には、何らかの形で不純物や格子欠陥などが必ず存在し、とくに電子の局在化には不純物や格子欠陥の種類によって異なるアプローチが必要である。しかし、ここでは理論的な興味から、完全結晶中を運動する伝導電子のみを対象とする。

この場合にも伝導電子数によって取扱いを異にする

必要がある。すなわち伝導電子数が多くなると、電子間クーロン相互作用や伝導電子系が局在スピニ系に及ぼす効果も無視できなくなる。事実伝導電子数が増すとキュリー温度が高くなる現象が観測されている。また反強性半導体の場合には高密度磁性ポーラロンの結晶化が起こるという梅原²⁾の主張もあり、強磁性半導体でも同じような形態が起こるかどうかの議論は今後の課題である。このように伝導電子が多数になると問題は一層複雑になる。

そのため問題を最も簡単化して、完全結晶をなす強磁性半導体中を1つの電子が運動する場合を考えよう。また伝導と磁性との相関を主題とするのを明確にするため電子—格子相互作用は無視する。

2. 磁性ポーラロンと伝導電子状態³⁾

1つの電子が完全結晶をなす強磁性半導体中を運動しているときの系のモデルハミルトニアン H を次のように記述する。

$$H = H_s + H_f + H_{sf} \quad (1)$$

$$H_s = \frac{p^2}{2m} \quad (2)$$

$$H_{sf} = -I\Omega \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}_l \quad (3)$$

$$H_f = -\sum_{ll'} J_{ll'} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l'} \quad (4)$$

ここで H_s は伝導電子の運動エネルギーで、有効質量 m は等方的であるとし、バンド端の縮退は今考えない。(簡単のため s 電子的であるとする。)

H_{sf} は伝導電子と格子点 \mathbf{l} に局在する f スピン \mathbf{S}_l との間に働く $s-f$ 交換相互作用で δ -関数型を仮定する。 Ω は各磁性イオンあたりの体積、 σ は電子に対する通常のパウリ行列である。

H_f は $4f$ スピン間のハイゼンベルク型交換相互作用である。簡単のため、最隣接交換相互作用のみを考え、強磁性を対象とするから $J > 0$ を仮定する。

この系を特徴づける物理パラメータとしては次の量が重要である。

W	伝導帯のバンド幅
$J_0 = 2 \sum_m J_{mm}$	f スピン間相互作用の大きさ
IS	$s-f$ 交換相互作用の大きさ

伝導帯のバンド幅 W は、結晶中の伝導電子の動き

まわり易さに対応し、大ざっぱに $W = h^2 q_D^2 / 2m$ (q_D はデバイ球半径) で見積もってよい。

$J_0 = 2zJ$ (z は最隣接 f スピンの数) は、 f スpin間相互作用の強さを示す量で、分子場近似の範囲内で常磁性キュリー温度 θ と

$$J_0 S^2 = 3k_B \theta / (1 + 1/s) \quad (5)$$

という関係がある。

IS は $s-f$ 交換相互作用の大きさである。 f スpinの大きさ S の逆数 $1/S$ は量子効果に対応する。 $(S = 1/2$ で量子効果最大、 f スpinで $S = 7/2$ 、古典スpinの極限では $1/S = 0$)。

この3つは物性を特徴づける物理量であるが、この他に f スpin系の磁性秩序を決定する物理量として温度 T (あるいは換算温度 $t = T/\theta$) がある。この問題は本質的に熱力学的側面を持つ多体問題である。

通常の磁性半導体では、 $W \gg J_0 S^2$, $IS \gg J_0 S^2$ を仮定してよい。伝導電子状態を決定する W および IS が f スpin系状態を決定する $J_0 S^2$ よりはるかに大きいということは、 f スpin系の運動より伝導電子の運動の方がはるかに速いということ、換言すれば、 f スpin系の運動に追随する形で伝導電子状態が決定されるということである。これは断熱近似が適用できるということでもある。

さてこの伝導電子は結晶中を運動する際にどのような作用を f スpin系から受けるであろうか。それは IS/W の比と温度によって、全く異なる像を描くことになる。すなわち、 $W > IS$ の場合は、運動エネルギーの方が交換相互作用よりも主要な役割を演ずる。このため電子はスpinの向きを保持して運動しようとする。これに反して $W < IS$ の場合には電子スpinが各サイトにおいて f スpinと平行か反平行かが問題となる。原子の極限においては、 $-IS$ のエネルギーを持ち $(S+1)$ 重の準位(平行スpin)と $+I(S+1)$ のエネルギーを持ち S 重の準位(反平行スpin)とが存在する。結晶中での伝導電子は各サイトでの局所性を強く保ちながら運動するが、これは2重交換相互作用と関連が密である。

これらの結果、 $T=0K$ においては、 $W > IS$ の場合には、 \uparrow スpinの伝導帯は $-IS$ だけシフトし、 \downarrow スpinの伝導帯は $+IS$ だけシフトする。こうして伝導電子が \uparrow スpinか \downarrow スpinかで、2つのバンドのシフトが起こる。他方 $W < IS$ の場合には、 $s-f$ スpinの平行、反平行に対応して2つのサブバンドに分離する。

これらの事情は $T \ll T_c$ の温度範囲内ならば、基本的に変わらない。 $W > IS$ の場合には各スピンの平均値を $\langle S_z \rangle$ としたとき、 $-I\langle S_z \rangle$ (\uparrow スピンの場合) または $+I\langle S_z \rangle$ (\downarrow スpinの場合) シフトする、とする近似でよいと思われる。他方 $W < IS$ の場合にも、 f スpin系のゆらぎのために、電子がサイトからサイトへと飛びはねる確率が小さくなるから、伝導帯のバンド幅が狭まる傾向を持つが、平行バンドと反平行バンドに分裂して存在する事は基本的に同じである。

次に高温の極限 ($T \rightarrow \infty$) を考えると、 f スpin系は完全にランダムである。 $W \gg IS$ として $s-f$ 交換相互作用を摂動とすると、バンドの底は $(IS/W)^2$ に比例して下がる。しかし f スpin系が完全にランダムであるとは言っても確率の問題で、 f スpinがある領域内で一定方向に揃う確率も有限にある。この領域内で電子の波動関数の振幅が大きくなり、最大限 $-IS$ だけのエネルギー利得を得る伝導電子状態も理論的には可能である。しかし、この状態はむしろ仮想束縛状態とでも呼ぶべき性質のもので、熱的に不安定で、 f スpin系の熱運動に伴い、有限の寿命で消滅する。もし s 電子が、 f スpin系から作用を受けるだけではなく、自分で周囲の f スpin系を揃えることができれば、 $s-f$ エネルギーの利得もあり、更に安定になるだろう。これが磁性ポーラロン状態である。しかし、高温の極限 ($T \rightarrow \infty$) では、 f スpin系のエントロピーがスpin秩序を破壊しようとする方向に働き、磁性ポーラロンは実限しない。

また $W \ll IS$ の場合には $s-f$ 交換相互作用が主要項だから、電子状態はまず $s-f$ スpinの平行、反平行結合の2つのサブバンドに分離する。ただ $T=0K$ と本質点に違うことは、 f スpin系のランダム性により s 電子がサイトからサイトへと遷移する確率が小さくなり、伝導帯のバンド幅が狭まることである。サブバンドの縮み係数は2次モーメント展開で $1/\sqrt{2}=0.71$ と求められている。 $W \ll IS$ の場合の磁性ポーラロン状態は、 $W \gg IS$ の場合とは非常に異なる機構を持っている。これは伝導電子が各サイトでまず局在スpinと平行結合状態になり、 $s-f$ 交換相互作用を通して局在スpinを揃えるが、このことによるエネルギー利得は電子が動きまわりやすくなることからくる運動エネルギーの減少である。従って磁性ポーラロンの電子を束縛する力は、一種の擬ボテンシャルとなる。 $W > IS \rightarrow 0$ の極限では磁性ポーラロンが不安定にたることが明らかにされている。

ここまで、広いバンド ($W \gg IS$) と狭いバンド ($W \ll IS$) の場合について述べてきた。しかし現実には、バンド幅 W と $s-f$ 交換相互作用の大きさ IS の比はどんな値でも可能で、比の有限性の効果を調べる必要がある。その一つの方法が CPA 近似で、これは $s-f$ 交換相互作用を2元系のように考えて、つまり $-IS$ のエネルギーのボテンシャルが $(S+1)/(2S+1)$ の確率で、 $+I(S+1)$ のエネルギーのボテンシャルが $S/(2S+1)$ の確率でランダムに格子点におかれ、その中を運動する電子の状態を記述するものである。CPA 近似は基本的に one-site 近似である。

温度がキューリー温度 T_c に近くなると、 $T > T_c$ でも短距離秩序が生じる。従って、 f スpin系は完全にランダムではなく、ところどころの領域で一定方向に揃い始める。このように揃った f スpin領域は、しかも時間と共に（電子の運動に比べてゆっくりとではあるが）移動する。この f スpinの短距離秩序は高温からキューリー温度に近づくにつれて顕著になり、キューリー温度以下では長距離秩序が出現して一方向に揃うため次第に消滅する。プロッホ電子は、周期性からのずれによって散乱する。この意味では高温の極限で f スpin系のゆらぎ（平均値からのずれ）が最大であるから、高温の極限での電気抵抗が最大であるはずである。しかし EuO や EuS での電気抵抗の実験データを見ると、キューリー温度近傍での電気抵抗がピークを持っている。これは波長の長い（低エネルギーの）伝導電子が、短距離秩序として出現した f スpin偏極に散乱されるためであると思われる（critical magnetic scattering）。

磁性ポーラロン状態の実現が最も期待されるのも、キューリー温度近傍である。この温度領域では帶磁率が大きく (T_c で発散する)、 $s-f$ 交換相互作用を通じて f スpin偏極を形成しやすい。しかし自繩自縛型の磁性ポーラロンは、今までの分子場近似を用いた計算では、 T_c 近傍のごく狭い温度領域にしか実現が期待されない。この事情は W と IS の比にかかわらず共通であると思われる。

しかもキューリー温度近傍で、 f スpin間のゆらぎを無視した分子場近似が適切でないのは言うまでもない。このゆらぎの効果を含めて考えると磁性ポーラロン状態は更に不安定であると推定される。

このように考えると、磁性半導体の伝導電子状態を① W と IS のすべての比について統一的に説明でき、② T_c 近傍での f スpin系の短距離秩序をでき

るだけ正しく取り入れた理論の構築が望まれる。その理論の正当性については、これまで述べたいろいろな極限の性質をどれだけ満足しているかで判定すべきである。

3. 状態密度の計算⁴⁾

我々は、前節の目的を達成するために、磁性半導体中の伝導電子状態の状態密度を、 $s-f$ 交換相互作用を摂動とするグリーン関数法で計算した。

まず次のようなモデルを仮定する。すなわち、 $s-f$ 交換作用がない場合には、 s 電子は自由電子型のバンド形を持ち、運動量空間でのデバイ球に相当する状態密度を持つものとする。すなわち、デバイ球半径を q_D とすると、 q_D は

$$\frac{Q}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi q_D^3 = 1 \quad (6)$$

を満足する。この q_D を用いて、バンド幅 W は、

$$W = \frac{q_D^2}{2m} \quad (7)$$

で表わされる。

次にスピン対相関としては、分子場近似から導かれた次の表式を採用した。

$$\Gamma(q) = \sum_{\ell} \langle \mathbf{S}_\ell \cdot \mathbf{S}_{\ell'} \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\ell - \ell')} \quad (8)$$

$$= \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon + A(q/q_D)^2} \times S(S+1) \quad (9)$$

ここに ε は温度パラメータで $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ であり、 A は **fcc** 構造に対しては

$$A = (24\pi^2)^2 / 12 = 3.19 \quad (10)$$

の値を持つ定数である。このスピン対相関の表式は、最も簡単な形で数式的に取り扱いやすい便宜性はあるが、例えれば和法則

$$\sum_q \Gamma(q) = \sum_q \sum_{\ell} \langle \mathbf{S}_\ell \cdot \mathbf{S}_{\ell'} \rangle e^{-q(\ell - \ell')} = S(S+1) \quad (11)$$

を満足してはいないし、 T_c 近傍では必ずしも正しい指数に結びつかないことは留意する必要がある。

さて $s-f$ 交換相互作用を摂動とするグリーン関数法で、Fig. 1 に示したようなダイヤグラムにの項を自己エネルギーとして採用する。このダイヤグラムは、異

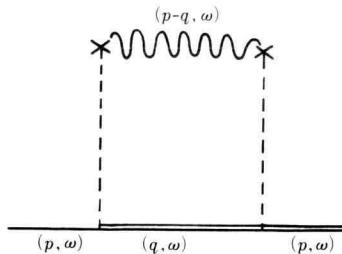


Fig. 1. Self-energy diagram.

なるスピン間の相関を最も簡単な形で繰り込んだもので $W > IS$ からのアプローチとして適している。

これに対する表式は、グリーン関数 $G(p, \omega)$ を

$$G(p, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{p^2}{2m} - \Sigma(p, \omega)} \quad (12)$$

の形に書いたとき、自己エネルギー $\Sigma(p, \omega)$ を

$$\Sigma(p, \omega) = \frac{I^2}{N} \sum_q G(q, \omega) \Gamma(p-q) \quad (13)$$

とすることが表わされる。

エネルギー単位を W に取り、波数ベクトルを q_D で換算した $x = p/q_D$, $y = q/q_D$ を用いると、(13) 式は

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma(x, \tilde{\omega})}{W} &= \frac{3}{2} (1 + 1/s) \left(\frac{IS}{W} \right)^2 \\ &\times \int_0^1 dy \frac{y^2}{y^2 - \left(\frac{\omega - \Sigma(x, \tilde{\omega})}{W} \right)} \\ &\times \frac{(\varepsilon + 1)}{2Ax} \log \frac{\varepsilon + A(x-y)^2}{\varepsilon + A(x+y)^2} \end{aligned} \quad (14)$$

と書ける。ただし、 $\tilde{\omega} = \omega/W$ である。

(14) 式からわかるように、 $\varepsilon \rightarrow 0$ ($T \rightarrow T_c$) のとき、 $p \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$ で異常性を生ずる。

我々は(12)と(13)式を、数値解析で、self-consistent に解いた。このようにして求めたグリーン関数 $G(p, \omega)$ に対して、状態密度 $D(\omega)$ は、

$$D(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_p \text{Im} G(p, \omega) \quad (15)$$

$$= -\frac{1}{2\pi^3} \int_0^{q_0} dp \cdot p^2 \text{Im} G(p, \omega) \quad (16)$$

で計算される。

なお、 W と IS の比のすべての値についての知見を得るため CPA で高温の極限の場合について計算し、

比較のため図中に書き入れた。

4. 計算結果の検討

まず我々は、高温の極限で、前節で述べたグリーン関数法（以下 G.F. 法と略す）で求めた状態密度を、CPA で求めた状態密度との比較において検討した。

Fig. 2において、実線は G.F. 法による結果で、点線は CPA の結果である。Fig. 2 a には、 IS/W の値が 0, 0.1, 0.2 の場合が書き込まれ、Fig. 2 b には、 IS/W の値が、0.3, 0.4, 0.5 の場合について示してある。

$IS/W = 0$ は自由電子の状態密度である。 $s-f$ 交換相互作用が大きくなるにつれて、すなわち、 IS/W の値が大きくなるにつれて、G.F. 法で求めた状態密度は、エネルギー的に広い範囲に分布するようになる。しかし、 IS/W の値がいくら大きくなても、バンドは分裂しない。他方 CPA で求めた状態密度は、 IS/W の値が 0.2 以上になると分裂を始める。

前に述べた考察から、高温の極限では、1 site 近似で

あるという制限はあるが、CPA の方が定性的に正しい結果を与えると思われる。従って、我々が用いた G.F. 法の適用できる範囲は IS/W の値が 0.2 以下のときである、と評価される。

これは G.F. 法そのものの限界ではなく、我々の採用した 2-site のみを取り込んだ自己エネルギー・ダイヤグラムが IS/W の値が大きいところでは正しくないためである。多重散乱の効果を取り入れればこの問題は解決するはずであるが、現段階では非常に難しいと思われる。

尚、EuO, EuS では、 IS/W の値はほぼ 0.1~0.2 の範囲にあたる。 $(d\text{-バンドの many-valley の効果は本質的ではない。})$

次に、G.F. 法で温度が高温の極限からキューリー温度へと近づいたときの状態密度の変化を調べた。(CPA では温度変化は追跡できない。)

Fig. 3 a は $IS/W = 0.1$, Fig. 3 b は $IS/W = 0.2$ の場合の図で、実線は $\varepsilon = 0$ ($T = T_c$)、点線は $\varepsilon = \infty$ (高温極限) である。実際に $\varepsilon = 0$ を (12), (13) 式で解くのは

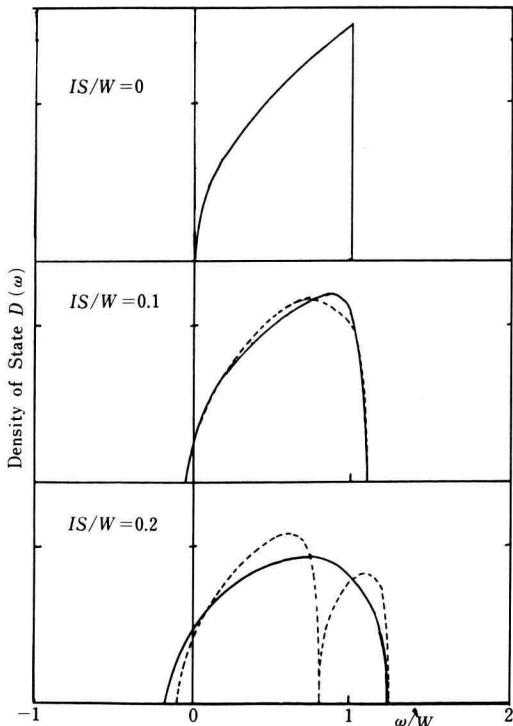


Fig. 2a. Density of State : —— G.F. method
----- CPA

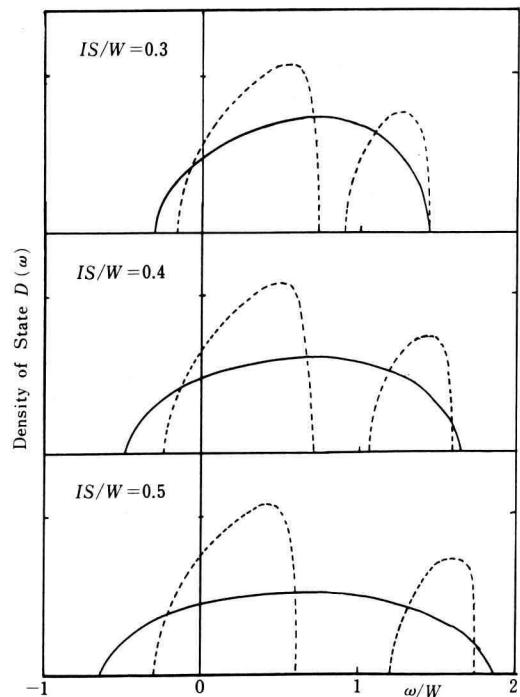


Fig. 2b.

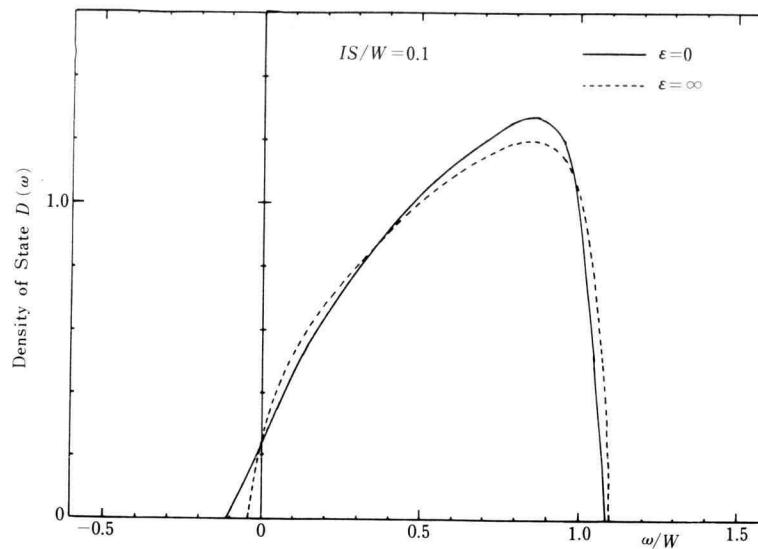


Fig. 3a. Density of State —— $\epsilon = 0$ ($T = T_c$)
----- $\epsilon = \infty$ (high temperature)

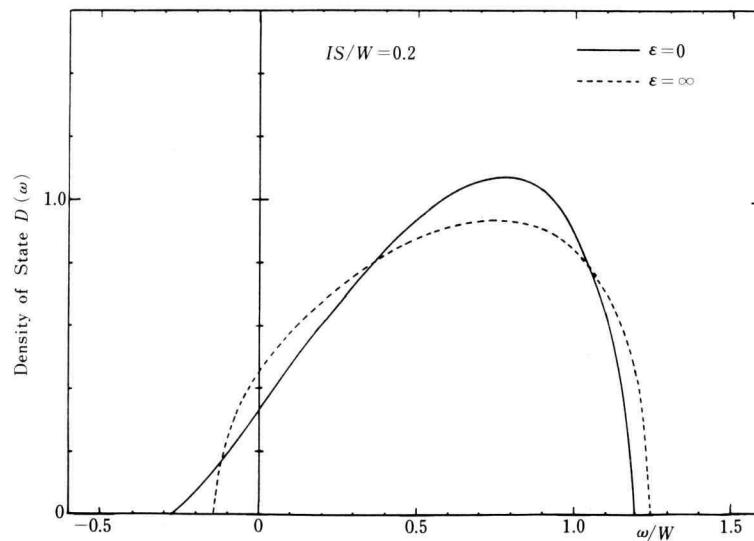


Fig. 3b.

不可能なので、 $\epsilon = 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-4}$ と計算して $\epsilon \rightarrow 0$ に外挿した。

この結果からわかるように、温度がキューリー温度に近づくにつれて、状態密度は全般的に下がる。特に $\epsilon \rightarrow 0$ ($T \rightarrow T_c$) で、バンドの底がすそをひくような形になるが、これはまさしく f スピン系の短距離秩序が

生ずるため、エネルギーの低い（長波長の波数ベクトルを持つ）伝導電子が、さらに低エネルギー状態へと移行するためであると思われる。

他方高温の極限 ($\epsilon = \infty$) では、ランダムな配列を持つ f スpin系による散乱で、とくに状態密度の大きな部分（ピーク）がなだらかになり、状態密度が有限の

値を持つ全エネルギー領域で平均化した値を持つようになるのが特徴的である。

以上をまとめると、次のことが明らかになった。

- ① G.F. 法は IS/W の値が 0.2 以下では定性的に正しいが、 IS/W の値が大きいところで当然移行すべき 2 つのバンド状態へと分裂を起こさない。
- ② IS/W の値の小さいときの状態密度を調べると、 $T \rightarrow T_c$ ではエネルギーの低い(長波長の波数ベクトルを持つ)伝導電子が、 f スピン系の短距離秩序の影響を受けて、さらに低エネルギー側へとシフトする。また高温の極限では、高い状態密度を持つ部分(大きな波数ベクトルの電子状態)が、ランダムな f スピンによって散乱され、状態密度は全般的になだらかになる。

5.まとめと今後の課題

我々の取扱った $s-f$ ハミルトニアンそのものは、磁性半導体中の伝導電子状態を記述するものとして以前から提唱されてきたが、バンド幅 W と $s-f$ 交換相互作用の大きさ IS との比の広い範囲を統一的に説明しようとする試みは最近のことである。高温の極限での CPA の成果は 1-site 近似の範囲内でそれなりに物理的な意味を持つ成果を収めているが、キューリー温度に近づくにつれて生ずる f スピン間短距離秩序が伝導電子状態にどのような影響を及ぼすかという事では満足できる理論が生まれていない。

我々の用いた G.F. 法は、基本的には $s-f$ 交換相互作用を摂動とする展開であり、 IS/W が小さいときにについて一定の知見を与えてくれた。しかし、 IS/W の値が 0.2 という比較的小さい値で CPA からの本質的

なずれを生じ、 IS/W の値がそれ以上に大きいところではもはや有効ではない。これは $s-f$ ハミルトニアン自体が 1 電子であるにもかかわらず本質的な多体問題であるためで、厳密解まではともかく、統一的な近似解を得るまでも今後相当の糾余曲折があるものと思われる。とくに $IS/W = 0.2$ 程度でバンド分裂が生じるということは、今まで $IS/W \ll 1$ の代表的物質の EuO, EuS の理論についても、再検討を迫られるものも出てくるだろう。

伝導電子状態の状態密度が、 $s-f$ 交換相互作用の導入によって変化するということは、伝導電子が f スピン系によって散乱されるためであるから、当然電気抵抗と表裏一体の関係にある。実験との比較検討の立場からすると電気抵抗(電子の寿命)を調べるのがむしろ便利である。これは今後の課題である。

また、キューリー温度以下で f スpin 系が長距離秩序を持ち始めたらどうなるかについても今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 磁性半導体全般については、
高橋正雄：博士学位論文（東北大，1980）
梅原雅捷：博士学位論文（東北大，1977）
竹田恒治：博士学位論文（東北大，1972）
及びその引用文献を参照。
- 2) 梅原雅捷：日本物理学会誌 **41** (1986) 589.
- 3) 糟谷忠雄：日本物理学会誌 **29** (1974) 424.
- 4) 高橋正雄：日本物理学会年会 (1986) 東京で講演
31 p-FB-9