

Gd-doped EuO, EuS の実験について

高橋 正雄*・三井 和博*・梅原 雅捷**

On the Experiments of Gd-doped EuO, EuS

Masao TAKAHASHI, Kazuhiro MITSUI and Masakatsu UMEHARA

Abstract

The experimental data of electric resistivity of Gd-doped EuO, EuS are discussed in detail. We point out that if conduction electrons move in impurity band the curves of reduced magnetic scattering contribution $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ vs reduced temperature T/T_c should not have so much difference between in EuO and in EuS. The possibilities of magnetic polaron in EuO sample are also discussed.

1. はじめに

強磁性半導体中の伝導電子状態が、s-f(あるいはd-f) 交換相互作用を通して、f スピン系の磁性秩序(したがって温度)とともにどのように変化するかということは、大変興味深いことである。

理論的な立場からすると、主な関心は二つあって、一つは伝導電子が局在化しマグネテック・ポーラロン状態をつくとすれば、それはどのような形態として実現するか、ということであり、もう一つは磁性半導体中の伝導電子状態というものを一体どのように理解すればよいのか、ということである。この二つの問題は互いに絡みあっていて、とくに、伝導電子状態の理解は、マグネテック・ポーラロンの安定性を議論する際に、避けては通れぬ壁となって立ち塞がっている。

一方、実験面からすると、すでに膨大な量の実験データが集積されており、理論的な結果と比較するためのデータをどこから抽出すればよいか戸惑うくらいである。

そこでまず、強磁性半導体として最もよく実験されている EuO, EuS を取り上げ、これからの実験方面のレビューの端緒としたい。

2. EuO, EuS について

Eu-カスコゲナイド EuX(X=O, S, Se, Te) は、すべて NaCl 型の結晶構造をなし、+2 価の Eu イオンと -2 価のカスコゲナイド X とからなるイオン結晶である。

バンド計算は Cho¹⁾ によってすでに為されていて、そのバンド構造を見ると、カスコゲナイドに由来する p-型の価電子バンドと、Eu²⁺ の 5d 及び 6s とからなる広い伝導電子バンドが存在し、そのバンドキャップの間に Eu²⁺ イオンに強く局在した 4f のエネルギー準位(狭い幅の 4f バンド)が位置している。

伝導電子のバンド端は X 点にあり(d 型の性格をもち)、強い異方性をもっている。表 1 に、Cho のバンド計算の図より算出した有効質量を示す²⁾。↑, ↓ バンド

表 1. 有効質量

		EuO	EuS
↑ バンド	$m_{l\uparrow}$	0.96	1.12
	$m_{t\uparrow}$	0.33	0.29
	m_{\uparrow}^*	0.74	0.45
↓ バンド	$m_{l\downarrow}$	1.21	1.20
	$m_{t\downarrow}$	0.44	0.34
	m_{\downarrow}^*	0.62	0.52

平成 3 年 9 月 28 日受理

* 一般科

** 無機材質研究所

の各々に対して、縦方向の有効質量 m_l と横方向の有効質量 m_t が示され、異方性について平均化した有効質量 m^* は、 $m^* = \sqrt[3]{m_l^2 m_t}$ で計算した。

表2には、Eu-カルコゲナイドの各結晶について、Euの個数と格子定数 a をまとめた。O, S, Se, Te となるにつれカルコゲナイドの陰イオンが大きくなり、格子定数が大きくなる。

表3には、Eu-カルコゲナイドの磁性についてまとめた。EuO, EuS は強磁性で、EuSe はメタ磁性、EuTe は反強磁性である。同じ強磁性でも EuO と EuS はキュリー温度がずいぶん違う。

表4には、自由イオンスペクトルから定めた交換相互作用の大きさ IS を eV の単位で示した。Eu⁺ の場合も Gd²⁺ の場合も、s-f あるいは p-f に比べて d-f 交換相互作用の大きさの方が数倍大きい。また、Eu イオンの場合よりは Gd イオンの場合の方がやや大きい。

表5には、静的誘電率 ϵ_0 と光学的誘電率 ϵ_∞ とを示

表2. Eu の数と格子定数^{3,5)}

	Eu の数 $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	格子定数 $a(\text{\AA})$
EuO	2.95	5.143
EuS	1.89	5.968
EuSe	1.69	6.196
EuTe	1.39	6.600

表3. Eu-カルコゲナイドの磁性³⁾

	スピン構造	磁気転移温度 (K)	常磁性キュリー温度 (K)
EuO	強磁性	77	80
EuS	強磁性	16.2	19
EuSe	メタ磁性	4.9	8
EuTe	反強磁性	9.6	-6

表4. 自由イオンスペクトルから定めた交換相互作用の大きさ IS ($S=7/2$): 単位 eV

	$I_{sf}S$	$I_{pf}S$	$I_{df}S$
Eu ⁺	0.0907	0.0495	0.341
Gd ²⁺	0.128	0.107	0.440

(柳瀬一糟谷³⁾より換算)

表5. 静的誘電率 ϵ_0 と光学的誘電率 ϵ_∞

	ϵ_0		ϵ_∞	
	A	G	A	G
EuO	23.9	26.5	5.3	4.9
EuS	11.1	11.1	5.0	4.7
EuSe	9.4	9.5	4.7	5.35
EuTe		6.9		5.75

Data A: J.D. Axe⁶⁾

Data G: G.Guntherodt⁷⁾

した。測定者によって若干の差異はあるものの、とくに EuO と EuS の ϵ_0 の大きな違いは注目に値する。

3. Gd-doped EuO, EuS の実験について

EuO, EuS の完全結晶は絶縁体であるが、光を照射したり、価数の異なるイオンを注入したり、格子欠陥を作ったりして、伝導電子帯にキャリアを導入してやると、電気伝導が観測される。その中でも Gd をドーブする方法は、結晶中の Eu²⁺ イオンが1価だけ異なる Gd³⁺ イオンに置き換わるだけなので、比較的 Eu-カルコゲナイドの性質がそのままに保たれると思われる。

Gd-doped EuO, EuS の電気抵抗の実験は von Molnar らによってなされた⁸⁻¹⁰⁾。

Fig. 1 に von Molnar-Kasuya による Gd-doped EuS の電気抵抗の実験データを示す(参考文献 8)では

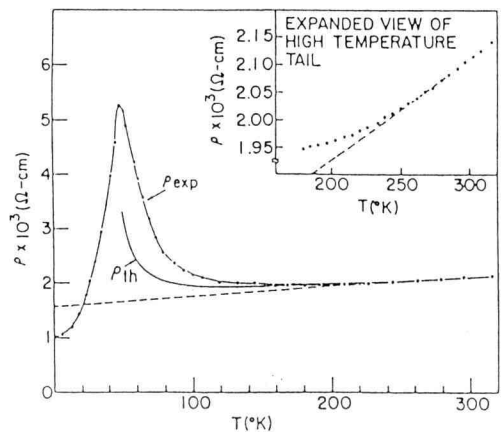


Fig. 1. Temperature dependence of resistivity ρ in Gd-doped EuS (from Molnar and Kasuya⁸⁾)

このデータは $\text{Eu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{S}$ と示されているが、後に文献 10) の中で $\text{Eu}_{0.09}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ と訂正された)。高い温度領域で電気抵抗 ρ が温度に比例して増加する傾向は、明らかに音響フォノンによる抵抗とみられ、同時またこのサンプルが金属的な振舞いをしてることを示唆している。すなわち、このサンプルではすでにいわゆる不純物バンドが形成されているかのように見える。一方 $T=0\text{ K}$ での残留抵抗は、不純物そのものによるクーロン散乱であると解釈される。そこで、私達は、von Molnar らと同様に、温度 T における電気抵抗 $\rho(T)$ を、不純物散乱による抵抗 ρ_i 、音響フォノンによる抵抗 $\rho_L(T)$ および、d-f 交換相互作用を通じての磁氣的散乱による抵抗 $\rho_m(T)$ とに分けた。すなわち、

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_L(T) + \rho_m(T) \quad (1)$$

を仮定した。そして、 $T=0\text{ K}$ での抵抗値を ρ_i とし、 ρ_L は温度 T に比例するとして高温の側で比例係数を定めた。 $\rho(T)$ より ρ_i と $\rho_L(T)$ を差し引けば $\rho_m(T)$ が求まる。 $\rho_m(T)$ は $T=0\text{ K}$ では 0 で、 $T=\infty$ では一定値 $\rho_m(\infty)$ を取る。Fig. 2 には、横軸は T/T_c (キュリー温度 $T_c=45\text{ K}$) で示した温度をとり、縦軸は $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ を示した。

Fig. 3 には von Molnar-Shafer による Gd-doped EuO の電気抵抗の実験データを示す。Fig. 4 には、EuS

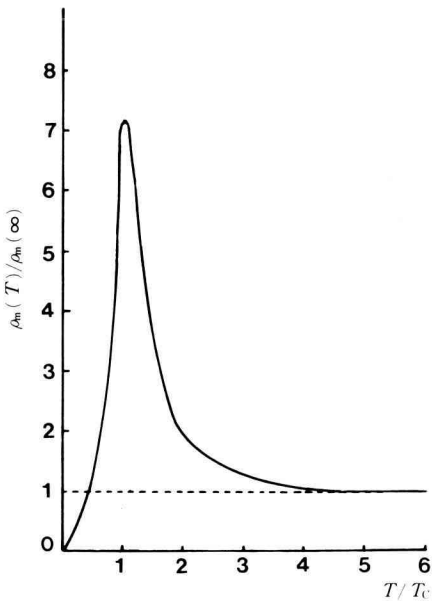


Fig. 2.

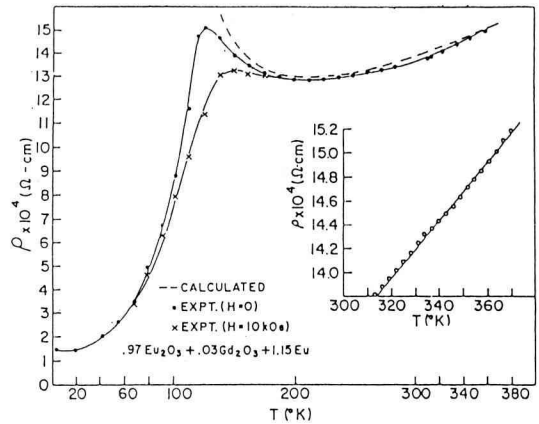
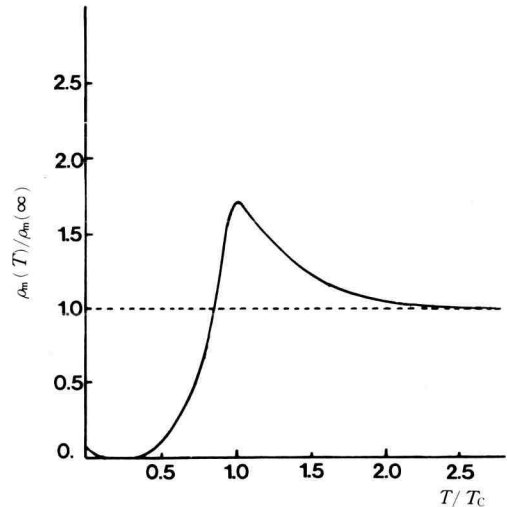
Fig. 3. Temperature dependence of resistivity ρ in Gd-doped EuO (from Molnar and Shafer^{d)})

Fig. 4.

と同様の方法で計算された EuO の $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ を示した。

4. 考察と展望

Fig. 2 に示された Gd-doped EuS のデータと Fig. 4 に示された Gd-doped EuO のデータとを比較すると、共通の特徴と相異なる特徴とが共存しているのに気がつく。それらを列挙してみると、

(1) $\rho_m(T)$ は、 $T \sim 0\text{ K}$ ではほぼ 0 で、高温の部分では

一定値を取る。そして、キュリー温度 T_c の近くで最大となる。

- (2) EuS の場合は $T \sim T_c$ で $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ が約 7.2 の値を取るのに対して、EuO の場合は約 1.7 の値を取り、著しく異なる。
- (3) EuS の場合は $T \geq 4T_c$ で $\rho_m(T)$ が一定値となるのに対して、EuO の場合は $T \geq 2.5T_c$ ではほぼ一定値となる。
- などである。

これらの特徴のうち、特徴 (1) は、磁性でスピンによる伝導電子の散乱そのもの特徴である。 $T=0$ K では f スピン系は完全に揃っているから電子は周期的な格子系を運動しているのと同じで散乱されない。一方 $T=\infty$ では f スピン系は完全にランダムであるから、f スピン系による散乱は温度に依存しない。温度がキュリー温度 T_c 近くで抵抗は最大となる（発散せず有限値をとる）のは、 T_c 近くで f スピン系に短距離型の秩序 (short range order) が発生し、それによって電子が散乱されるからである（これは磁気臨界散乱 magnetic critical scattering と呼ばれる）と解釈されている。

さて、磁気臨界散乱だけならば、むしろ、特徴 (2) で示したような EuO と EuS の相違は説明できない。格子系 (f スピン系) も電子バンド構造も類似しているし、d-f 交換相互作用の大きさもほぼ同じであるとすれば、 $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ の形は、 T/T_c に対して類似した形となると考える方が自然である。

ここで、 $T \sim T_c$ で伝導電子がマグネティック・ポーロン (magnetic polaron) 状態をつくって局在するという可能性を検討してみよう。

Gd をドナーとして考えた場合に、EuO も EuS も有効質量はほぼ同じ (表 1) であるが静的誘電率 ϵ_0 が約 2.3 倍違う (表 5) から、有効ボーア半径は約 2.3 倍 EuO の方が大きい。従って、金属-半導体転移を起こす不純物濃度は EuO の方が約 12 倍 (=2.3³ 倍) 大きいと予想される。

一方 Molnar らによれば、EuS の試料は $T \leq 30$ K および $T=296$ K でキャリア濃度が $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1.16 at site%) で、EuO の試料の方は $T=300, 211, 77$ K で $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1.69 at site%) である。従って、EuO のサンプルでは全温度領域で不純物バンドが形成され、電気抵抗が不純物バンド内の電子が臨界磁気散乱を受けるとして説明し、他方で EuS のサンプルではキュリー温度近くで電子が局在化し、carrier 数

そのものが減少したとする解釈が可能である。電気抵抗 ρ を carrier 数 n と電子の電荷 e と移動度 μ を用いて、

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (2)$$

と置き、EuS と EuO の移動度の温度変化 $\mu(T)/\mu(\infty)$ が T/T_c の関数として同じであると仮定すれば、約 73% の伝導電子が EuO のサンプルでは、 T_c 近傍で局在化したものと考えられる。

実際このような過程が起きているかを確認するには、もちろん、全温度領域にわたって carrier 濃度 n と移動度 μ を求めることができればよい。しかし、電気抵抗は求めることができても、磁場をかけるとスピン系が変化するからホール効果などで T_c 近くの carrier 濃度を正しく測定するのは難しく、 μ と n との分離も容易でないようである。

そこでまず dope する Gd の濃度をいろいろに変えて EuO と EuS の電気抵抗を測定することが望まれる。とくに、もう少し Gd 濃度の濃い (全温度にわたって不純物バンドが形成されているとみなせる) サンプルを用意し、その結果求めた $\rho_m(T)/\rho_m(\infty)$ が Fig. 2 と同じ形を示したら (EuO と EuS で同じ形を示したら)、磁気臨界散乱を実験的に確立したといえてよいであろう。同時にまたこのことによって EuO で起きたと思われる T_c 近傍での電子の局在化を検証したことになるだろう。このような実験が早急になされることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) S.J. Cho: Phys. Rev. **B1** (1970) 4589.
- 2) 高橋正雄: 博士論文 (1981, 東北大) Appendix B.
- 3) 柳瀬 章, 糟谷忠雄: 物性 9 巻 9 号 (1968) p. 475-489.
(この論文では伝導電子帯の底が s 的である Γ 点であるとされているが、現在では d 的である X 点であるというのが定説になっている。)
- 4) T. Kasuya: IBM J. Res. Develop. **14** (1970) 214-223.
- 5) A. Mauger and C. Godart: Phys. Report **141** (1986) 51-176.
- 6) J.D. Axe: J. Phys. Chem. Sol. **30** (1969) 1403.
- 7) G. Guntherodt: Phys. of Cond. Matt. **18** (1974) 37.

- 8) S. von Molnar and T. Kasuya: Phys. Rev. Lett. **23** (1968) 1757.
- 9) S. von Molnar and M.W. Shafer: Jor. of App. Phys. **41** (1970) 1093.
- 10) S. von Molnar: IBM J. Res. Develop. **14** (1970) 269-275.