

希薄磁性半導体の状態密度、光学吸収端およびバンド端の磁性イオンモル濃度依存性

高橋 正雄¹・小瀧 正則²・渋井 貴哲³

¹ 一般科

² (株)システムデザイン (応用化学科平成 13 年 3 月卒業)

³ (株)サンドラッグ (応用化学科平成 13 年 3 月卒業)

Magnetic ion mole fraction dependency of the density of states, optical absorption edges and band edges in diluted magnetic semiconductors.

Masao TAKAHASHI¹⁾, Masanori KOTAKI²⁾, Takaaki SHIBUI³⁾

Abstract

Applying the coherent potential approximation (CPA) with the t matrix elements to diluted magnetic semiconductors (DMS) of $A_{1-x}Mn_xB$ type, we calculate the density of states and the optical absorption edge in DMS's. Based on these numerical results, we evaluate the approximate expression for the band edge energy.

In the appendix, we show a comparison between the approximate solution and the exact one for band edge energy of magnetic semiconductors.

Key Words: diluted magnetic semiconductor (DMS), exchange interaction, coherent potential approximation (CPA),

1. 序論

希薄磁性半導体 (DMS) とは半導体中の非磁性イオンの一部を磁性イオンでランダムに置換した半導体混晶である。DMS では、磁性イオンと光照射により導入された伝導電子との間に交換相互作用が働き、そのため半導体と磁性体の両方の特性に関連した現象が観測される。

DMS の代表的な例として、 $Cd_{1-x}Mn_xS$ を挙げる。この例では CdS の伝導バンドも MnS の伝導バンドも s と p 軌道から起こる sp バンドから構成される。 Cd サイトに Mn が Mn^{2+} イオンとして入る時、 Mn^{2+} の $3d^5$ 電子は d スピンと呼ばれる局在磁性モーメントを形成し (スピン量子数 $S = 5/2$)、この d スピンと sp バンド電子との間に交換相互作用 ($sp-d$ 交換相互作用) が働く。つまり、伝導電子は Cd サイトに来た時には化学ポテンシャル E_A を受け、 Mn サイトに来た時には $E_M - I\vec{\sigma} \cdot \vec{S}$ のポテンシャルを受ける。ここで、 E_M は Mn の化学ポテンシャル、 $-I\vec{\sigma} \cdot \vec{S}$ は伝導電子と磁性イオンとの

交換相互作用を表す。 $\vec{\sigma}$ は伝導電子のスピン (パウリ行列)、 \vec{S} は磁性イオンのスピンを表し、 IS は交換相互作用の大きさである。

$Cd_{1-x}Mn_xS$ タイプの DMS では、規則正しく並んだサイトに、 Cd のポテンシャルと Mn のポテンシャルがそれぞれ、 $(1-x)$ と x の割合でランダムに混在していると考えられる。

この論文では、DMS に t 行列を使ったコヒーレントポテンシャル近似 (CPA) を導入する。次に、さまざまな IS/Δ 値に対して、状態密度や光学吸収端の磁性イオンモル濃度 (x) 依存性を計算する。(ここで Δ はバンド幅の半分である。) さらに、その結果を使って、バンド端に注目した近似式の評価を行う。

2. コヒーレントポテンシャル近似 (CPA)

$A_{1-x}Mn_xB$ タイプの DMS で、規則正しく並んだサイトに A イオンと Mn イオンを、それぞれ $(1-x)$ 、 x の割合で混在させた状態を考える。伝導電子が受けるポテンシャルエネルギー E は最も簡単な近似

では平均(実数)をとることで与えられるはずである。

$$E = (1-x)E_A + x(E_M - I < S >) \quad (1)$$

この研究では磁性スピンの向きがランダムである常磁性状態に限定したので、その熱平均はゼロ($\langle S \rangle = 0$)になり、交換相互作用 IS が表れないことになる。しかし、必ずしもこのように単純な平均では記述できず、さらにサイトにくるイオンのランダム性からくる散乱も考慮する必要がある。このようなことを考慮に入れるために、コヒーレントポテンシャル近似(CPA)をこの $A_{1-x}Mn_xB$ タイプのDMSに適用する。

図1はCPAの説明図である。まず全てのサイトに同じ大きさのポテンシャルを持ったもので置き換えた系を考える。このポテンシャルをコヒーレントポテンシャル(Σ)と呼ぶ。ある一つの任意のサイト(以下0サイトとする)にAイオンまたはMnイオンをそれぞれ $(1-x)$ 、 x の確率でおき、他のサイトは複素数をもつコヒーレントポテンシャル(Σ)で記述される系を考える。0サイトにAイオンがある時、電子は $v_A = E_A - \Sigma$ の摂動ポテンシャルを受け、Mnイオンがある時、 $v_M = E_M - I\vec{\sigma} \cdot \vec{S} - \Sigma$ を受ける。

●: 磁性スピン(Mnイオン)
●: 非磁性イオン(Aイオン)
○: コヒーレントポテンシャル(Σ)

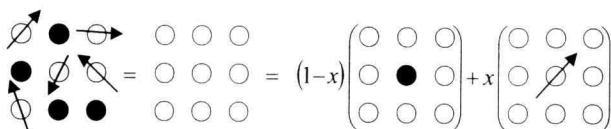


図1 CPAの説明図

0サイトにAイオンがある時、1つの不純物イオンによる繰り返しの散乱(多重散乱)という見方になり、この多重散乱の効果は

$$t_A = \frac{E_A - \Sigma}{1 - (E_A - \Sigma)F} \quad (2)$$

と定義される t 行列で考慮される。

ここで F は、サイト表示グリーン関数の対角化行列で、s p 電子の半楕円型バンド

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\pi\Delta} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{\Delta}\right)^2} \quad (3)$$

に対して

$$F(\omega) = \int_{-\Delta}^{\Delta} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{\omega - \varepsilon - \Sigma} = \frac{2}{\Delta} \left\{ \frac{\omega - \Sigma}{\Delta} - \sqrt{\left(\frac{\omega - \Sigma}{\Delta}\right)^2 - 1} \right\} \quad (4)$$

で計算する。この時、

$$F^{-1} + \Sigma = \omega - \left(\frac{\Delta^2}{4}\right) F \quad (5)$$

が成立する。

次に0サイトにMnイオンがある時の t 行列は、磁性スピンの向きがランダムである常磁性状態では伝導電子と磁性イオンとが平行に結合した平行結合状態(エネルギー $E_M - IS$ を持ち $(S+1)$ 重に縮退している)と反平行に結合した反結合状態(エネルギー $E_M + I(S+1)$ を持ち S 重に縮退している)とからできているので、

$$t_M = \left(\frac{S+1}{2S+1}\right) \frac{E_M - IS - \Sigma}{1 - (E_M - IS - \Sigma)F} + \left(\frac{S}{2S+1}\right) \frac{E_M + I(S+1) - \Sigma}{1 - \{E_M + I(S+1) - \Sigma\}F} \quad (6)$$

となる。CPAでは系を記述するコヒーレントポテンシャル(Σ)を0サイトでの散乱の効果の平均としてゼロになるという条件によって決める。したがって、常磁性DMSについてのCPA条件は

$$(1-x)t_A + xt_M = 0 \quad (7)$$

で表される。

3. 計算結果と検討

3-1. 状態密度

CPA条件(7)式と、(2)、(5)、(6)式により導いた4次方程式から、 F を算出し次式に代入することにより、状態密度 $D(\omega)$ を計算することができる。

$$D(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} F(\omega) \quad (8)$$

図2にさまざまな交換相互作用 IS/Δ の強さで x に対しての状態密度変化を図示した。ここでは、 $S=5/2$ に対する結果を示す。横軸はエネルギー ω/Δ で、縦軸に状態密度を示してある。磁性イオン濃度は下から $x=0.0, 0.1, 0.2 \dots 0.9, 1.0$ とする。

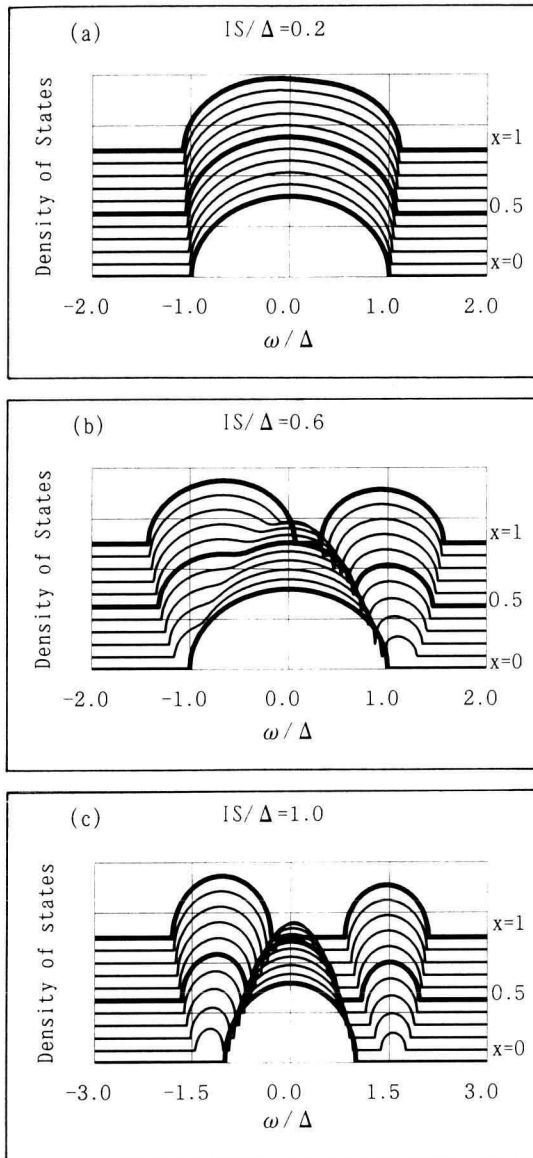


図2 状態密度の磁性イオンモル濃度(x)依存性。
(a) $IS/\Delta=0.2$ (b) $IS/\Delta=0.6$ (c) $IS/\Delta=1.0$

相互作用が弱い時の例として、 $IS/\Delta = 0.2$ では x のどの値でも準楕円型バンドを保持する。

中間の相互作用の時、 $IS/\Delta \geq 0.5$ で2つの副バンドに分裂し始める。ここでは $IS/\Delta = 0.6$ の図を示す。この2つの副バンドは前に述べた伝導電子と磁性イオンとが平行に結合した状態からなる平行結合バンド（低エネルギー側）と、反平行に結合した反平行結合バンド（高エネルギー側）で、前に述べた平行結合バンドと反平行バンドで、交換相互作用が大きくなるにつれて、 $-IS$ と $I(S+1)$ に比例して分離していく。

相互作用が強い時の例として、 $IS/\Delta = 0.8$ では3つの副バンドに分かれ始め、さらに相互作用が強くなるとはっきりと分かれだす。これはAイオンのエネルギーバンド（中央）、Mnイオンの平行結合バンド（低エネルギー側）と反平行結合バンド（高エネルギー側）のエネルギーである。

3-2. 光学吸収端とバンド端

DMS で価電子が光を吸収して伝導バンドへと遷移するのに必要な最小のエネルギーを光学吸収端という。

式(5)を用いて、光学吸収バンド $A(\omega)$ は次式で定義される。

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega + \Delta - \Sigma} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{F}{1 + (F\Delta/2)^2 + F\Delta} \quad (9)$$

前に求めた F の値を式(9)に代入していくことで光学吸収バンドが求められる。それらは、どの交換相互作用の強さでも低いエネルギーの所である一定のピークが現れた。

そして、この光学吸収端を状態密度の図と重ねたのが図3である。図2と同じ様に横軸はエネルギー ω/Δ 、縦軸に状態密度を示し、磁性イオン濃度は下から $x=0, 0.1, 0.2 \dots 0.9, 1.0$ とする。

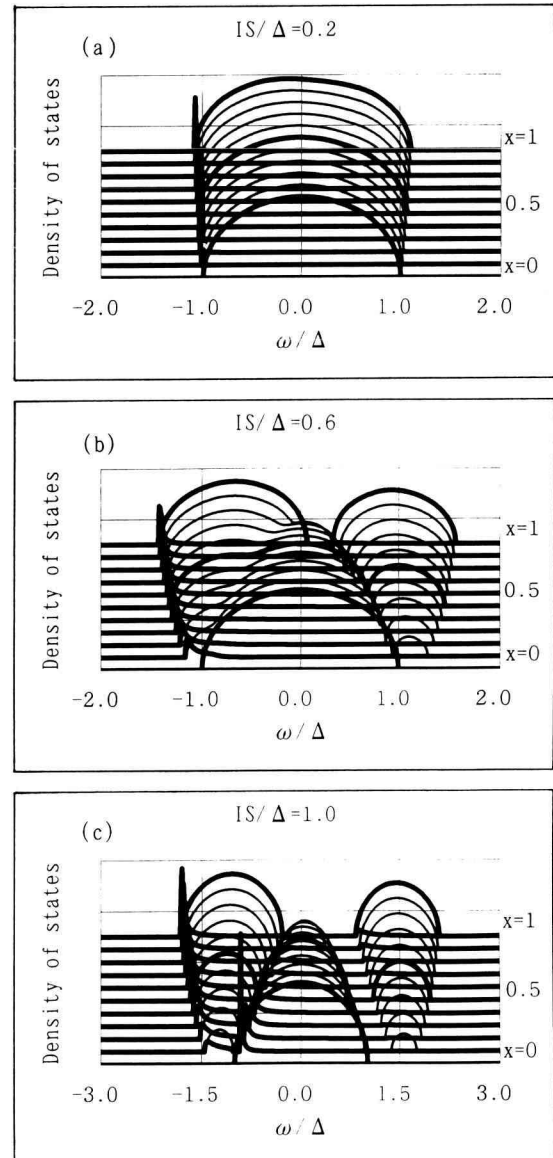


図3 光学吸収端と状態密度
(a) $IS/\Delta=0.2$ (b) $IS/\Delta=0.6$ (c) $IS/\Delta=1.0$

図 3 により、光学吸収端がバンドの底、すなわちバンド端に現れることがわかる。見やすさを考えるここでは、光学吸収端のスケールを縮小してある。さらに光学吸収端とバンド端の低いエネルギーの値を詳しく調べてみると、どの条件でも誤差 2% 以内で一致していることがわかった。

3-3. バンド端エネルギー

DMS のモデルについてのバンド端エネルギーは付録にも記述したが、次式により近似的に与えられる。

$$\omega_b = -\Delta + \Sigma(\omega_b) \quad (10)$$

式 (10) は近似式である。ここで、 $-\Delta$ はモデルバンドの最も低いエネルギーである。式 (4) に式 (10) を代入することで、 $F(\omega_b)\Delta = -2$ (バンド端の条件) を得る。さらにこのバンド端の条件を CPA 条件 (7) 式に代入することで、最も低いバンド端での $\Sigma_b (\equiv \Sigma(\omega_b) = \omega_b + \Delta)$ についての 3 次方程式を導くことができる。

状態密度からのバンド端 (8) 式と光学吸収端 (9) 式は結果 3-2 で近く一致したことがわかった。この結果に近似式から求めたバンド端のデータをプロットし比較した結果を図 4 に図示する。これにより近似式の評価をする。

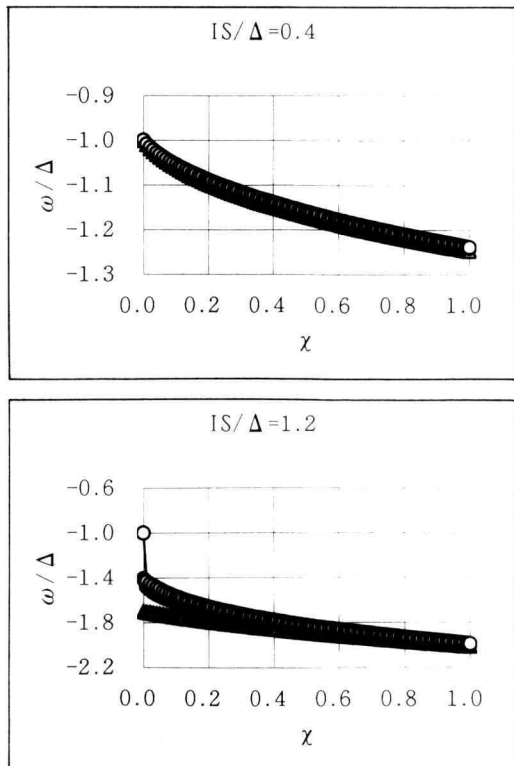


図 4 近似式の評価

図注 ○ : 光学吸収端
● : 状態密度からのバンド端
△ : 近似式からのバンド端

横軸が磁性イオンモル濃度 x 、縦軸がエネルギー ω/Δ である。 Δ が近似式からのバンド端、● が状態密度からのバンド端、○ が光学吸収端とする。相互作用が弱いときには、図 3 の結果からも予想できるとおり 3 つのデータが近く一致する。しかし、相互作用が強くなってくると、 $x=1$ 磁性体の時を除いて近似式が他の 2 式と一致しない。

$x \rightarrow 0$ の極限で不純物バンド(分離した不純物準位)ができ始める $IS/\Delta = 0.5$ から、近似式が一致しなくなり、また、A イオンの置換される割合が大きくなるにつれ、近似式が一致しなくなることから、不純物バンド(A イオン準位の分離)に原因があると考えられる。詳細については現在検討中である。

4. まとめ

本研究では、希薄磁性半導体 (DMS) の幅広いモデルに対応できるように、 $A_{1-x}Mn_xB$ タイプ DMS を考えた。DMS のような乱れた系では多重散乱のためにエネルギーを平均(実数)で表すことはできない。したがって、多重散乱を考慮するために複素数を持つコヒーレントポテンシャル (Σ) によって記述される系を考え、さらに系 Σ 中でのそれぞれ A イオンポテンシャル、Mn イオンポテンシャルについて t 行列 t_A 、 t_M を導入し、系における散乱の平均が 0 になるという条件から Σ を決めた。

そして、DMS の状態密度、光学吸収端の数値計算の結果を示した。光学吸収端がバンド端に現れることがわかり、またこれら 2 つはどの条件でも 2% 以内で一致した。さらにバンド端に注目した近似式の評価をした結果、交換相互作用 $IS/\Delta < 0.5$ の DMS と、 $x=1$ すなわち磁性体の時に今回示した近似式は使えるのだが、 $IS/\Delta \geq 0.5$ の DMS では使えないことがわかった。

本研究中、伝導電子が受ける化学ポテンシャル $E_A = 0$ を定め、MnB 伝導バンドでの d 電子の影響を無視し、全ての結果を $E_A = E_M = 0$ として計算した。

5. 付録

磁性イオン濃度 $x=1$ の場合 (磁性半導体) について、2 つの方法 (近似解と厳密解) によってバンド端のエネルギー ω_b を計算する。

準粒子エネルギーが $\omega = \epsilon + \Sigma$ で与えられるのでバンド端エネルギーは次式に仮定することにより近似される。

$$\omega_b = \pm \Delta + \Sigma(\omega_b) \quad (11)$$

式 (11) を使い求めた近似解は、

$$\frac{\omega_b}{\Delta} = \pm 1 + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{I}{\Delta} \pm \frac{1}{2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{I}{\Delta} \pm \frac{1}{2} \right)^2 + 4 \left(\frac{IS}{\Delta} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{S} \right)} \right\} \quad (12)$$

式 (5) を変数 ξ として置き、関数 $y = f(\xi)$ を定めて求めた厳密解は、

$$\omega_b = \xi + \frac{\Delta^2}{4} \left\{ \left(\frac{S}{2S+1} \right) \frac{1}{\xi - I(S+1)} + \left(\frac{S+1}{2S+1} \right) \frac{1}{\xi + IS} \right\} \quad (13)$$

図 5-1 に古典的スピン ($I/S \rightarrow 0$) について計算した結果を、横軸に交換相互作用 IS/Δ 、縦軸にエネルギー ω/Δ を取り、示した。図 5-1 はすべてのエネルギーにおいて誤差 2% 以内という良い結果を与える事を示している。

図 5-2 に量子的スピン ($S=1/2, S=5/2, S=7/2$) について計算された結果を示す。図 5-2 により S のどんな値にも同じ結果が確かめられることがわかる。

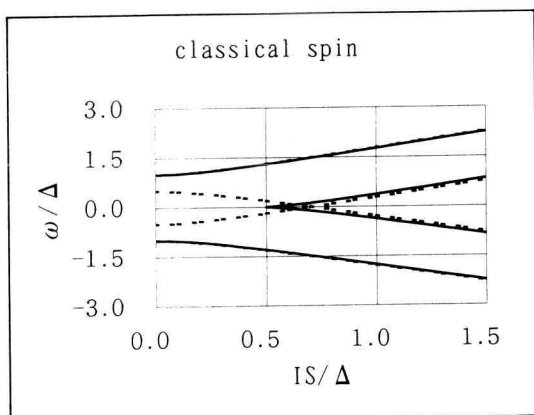


図 5-1 古典的スピンでの近似解と厳密解

破線 : 近似解 (12) 式

実線 : 厳密解 (13) 式

6. 謝辞

著者のうちの 2 人(小瀧と渋井)は、パソコン周辺機器やプログラム作成において、本学の山本一雄助教授に有益な御助言をいただきました。お忙しい中、時間を割いてくださいました山本助教授に心より感謝致します。

7. 参考文献

- 1) 小暮 仁 : Fortran 90—入門編— (産業図書) .
- 2) M. Takahashi : Phys. Rev. B 60 (1999) 15859.
- 3) 高橋 正雄 : 神奈川工科大学研究報告 B 理工学編 第 2 号別刷 (1998) 201.

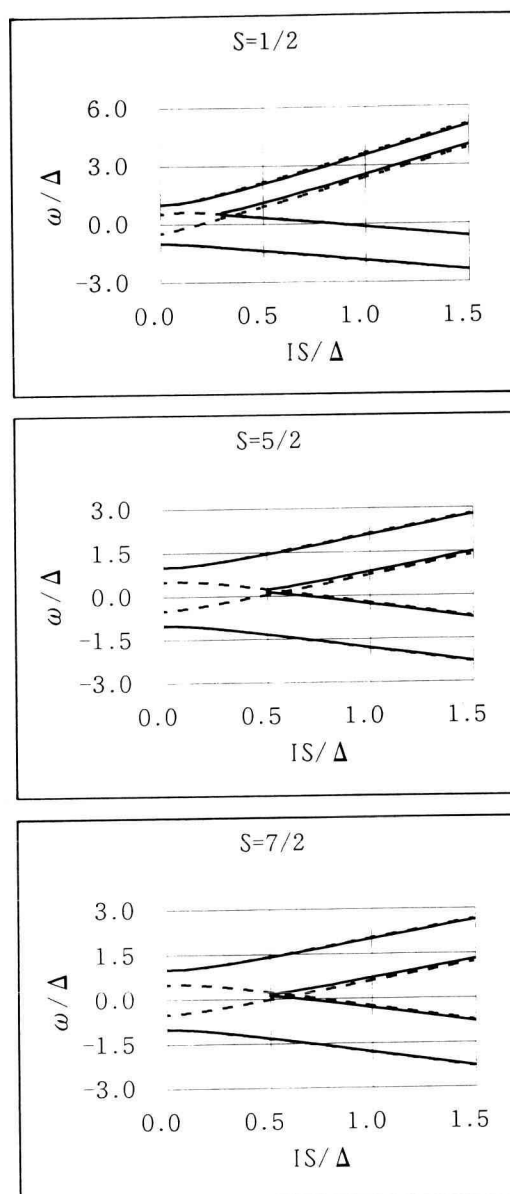


図 5-2 量子的スピンでの近似式と厳密解

破線 : 近似解 (12) 式

実線 : 厳密解 (13) 式