

III-V 族半導体中に形成された磁気的不純物バンド

高橋 正雄

神奈川工科大学 一般教育科

Magnetic impurity band in a III-V-based diluted magnetic semiconductor

Masao Takahashi

Kanagawa Institute of Technology

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

Abstract

When Mn ions are doped in a III-V-based semiconductor, a magnetic impurity level and/or a magnetic impurity band forms. In this work, we have investigated how the magnetization is accompanied with the change in magnetic impurity states. The Coulomb attractive interaction between a carrier (*p* hole) and Mn²⁺ ion (acceptor center) enhances the exchange interaction, which realizes the ferromagnetism of III-V-based diluted magnetic semiconductors.

Key Word: diluted magnetic semiconductor (DMS), exchange interaction, coherent potential approximation (CPA), carrier-induced ferromagnetism

1 はじめに

「30年ぶり」と表現されるくらいに磁性半導体の分科会が活気を見せている。

直接的なきっかけは、1996年に東北大学の野英男教授らのグループがIII-V族半導体のGaAsにMnをドーピングして、強磁性の発現を確認したことにある[1]。実験関係者らは、電子のもつ電荷とスピンの両方の特性を生かす新しい機能の素子が実現し、半導体スピントロニクス（または半導体スピントロニクス）という分野が誕生しつつある、と意気盛んである[2]。しかし残念ながらこれまで観測されたキュリー温度は $T_C = 110\text{ K}$ と低く、実用化のためにも室温で強磁性を示す半導体材料の開発が急がれている。その開発のためには、強磁性がどうして発現するかというメカニズムを知る必要がある。現在までのところ、(a) キャリアは*p*ホールで自由キャリアの性格をもちRKKY相互作用を通して強磁性を引き起こすという見方[3]と、(b) キャリアは*d*ホールでMnサイトに局在していてホッピングすることで二重交換作用を通して強磁性を引き起こすという見方とが対立している[4,5]。しかし最近の実験結果は、キャリアは*p*ホールでホッピング伝導しているというもので[6-9]、上のどちらの見方とも矛盾している。

キャリア誘起強磁性発現のメカニズムを知るために、この論文では、簡単なモデルに動的CPAを適用し、特にホールとアクセプター中心との間のクーロン相互作用の役割について調べる。

2 モデルと動的CPAの適用

希薄磁性半導体とは、II-VI族もしくはIII-V族半導体中の陽イオンを磁気イオン（多くの場合Mnイオン）でランダムに置換した混晶である。この中を運動するキャリア（伝導電子またはホール）と磁気イオンにある局在スピンとの間の交換相互作用がいろいろな興味ある現象を引き起こす原因と考えられる。

この系を記述する単純化したモデル・ハミルトニアンは、

$$H = H_0 + \sum_n u_n = H_0 + U \quad (1)$$

で与えられる。 H_0 はキャリアの運動を記述するハミルトニアンで、サイト間のキャリアの遷移エネルギーは磁気イオンを導入しても変わらないものとする。すなわち、周期的であるとして、単一バンドを仮定する。

$$H_0 = \sum_{k\mu} \epsilon_k a_{k\mu}^\dagger a_{k\mu} = \frac{1}{N} \sum_{mn\mu} \epsilon_{mn} a_{m\mu}^\dagger a_{n\mu} \quad (2)$$

ここで、 μ はキャリアのスピンで \uparrow または \downarrow をとる。 U は磁気イオンで置換したことによって生じた不規則

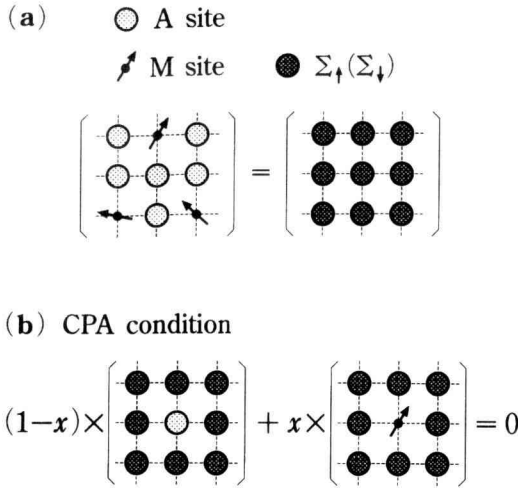


図1: 動的CPAの説明図。(a) 配置不規則性と局在スピンの揺らぎからくる乱れ(左)をスピンの依存するコヒーレント・ポテンシャル (Σ_{\uparrow} または Σ_{\downarrow}) からなる有効媒質(右)で置き換える。(b) 有効媒質中の一つのサイトを考え、そのサイトにAイオンまたはMイオンを $(1-x)$ と x の割合でおくとき、そのサイトにできるポテンシャルによる散乱が平均として零になるように有効媒質を定める(CPA条件)。

型のポテンシャルで、各 n サイトごとの局所的ポテンシャル u_n の和で表せるものとする。ただし、 u_n はそのサイト (n) を非磁性イオン A が占有するときは u_n^A 、磁性イオン M が占有するときは u_n^M をとる。 u_n^A と u_n^M は次式で与えられる。

$$u_n^A = \sum_{\mu} E_A a_{n\mu}^{\dagger} a_{n\mu}, \quad (3)$$

$$u_n^M = \sum_{\mu} E_M a_{n\mu}^{\dagger} a_{n\mu} - I \sum_{\mu\nu} a_{n\mu}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}_n a_{n\nu}. \quad (4)$$

ここで E_A と E_M は非磁気的なポテンシャルで、 $-I\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}_n$ は n サイトの局在スピン \mathbf{S}_n とキャリア ($\boldsymbol{\sigma}$ はパウリのスピン行列) との間の交換相互作用を表す。それゆえ、 U (したがって H) は、磁気イオンの配置の不規則性を含むだけでなく、磁気イオン上に存在する局在スピンの揺らぎからくる不規則性も含んでいる。

動的コヒーレント・ポテンシャル近似(動的CPA)は、このようなスピンの揺らぎを含む系に有効である。図1はその説明図である。CPA条件は

$$(1-x)t_{\uparrow\uparrow}^A + x\langle t_{\uparrow\uparrow}^M(S_z) \rangle_{\text{av}} = 0, \quad (5a)$$

$$(1-x)t_{\downarrow\downarrow}^A + x\langle t_{\downarrow\downarrow}^M(S_z) \rangle_{\text{av}} = 0, \quad (5b)$$

で与えられる。このとき、Mイオンでの多重散乱を表す t 行列要素 ($t_{\uparrow\uparrow}^M$ や $t_{\downarrow\downarrow}^M$) の中に局在スピンの z 成分

S_z を含むので、熱平均は

$$\begin{aligned} & \langle t_{\uparrow\uparrow}^M(S_z) \rangle_{\text{av}} \\ &= \sum_{S_z=-S}^S t_{\uparrow\uparrow}^M(S_z) \exp\left(\frac{hS_z}{k_B T}\right) / \sum_{S_z=-S}^S \exp\left(\frac{hS_z}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

のようにとる。 $t_{\uparrow\uparrow}^M$ の中に Σ_{\uparrow} だけでなく Σ_{\downarrow} も含むから、CPA条件式(5)は両方のスピンについて連立して解かなければならない。この面倒な手順を踏むかいてもあって、動的CPAではキャリア・スピンの反転過程がきちんと考慮されている。

(6)式からわかるように、熱平均を決めるのは、有効磁場 h と温度 T の比 $\lambda \equiv h/k_B T$ である。この λ は、

$$\langle S_z \rangle_{\text{av}} = \sum_{S_z=-S}^S S_z \exp(\lambda S_z) / \sum_{S_z=-S}^S \exp(\lambda S_z) \quad (7)$$

を通じて $\langle S_z \rangle_{\text{av}}$ と1対1の対応がある。だから、この系の熱的变化や外部磁場による効果は $\langle S_z \rangle_{\text{av}}$ を指定することによって表すことができる。

3 希薄磁性半導体中の磁気的不純物バンド

3.1 一般的な考察

まず交換相互作用 $-I\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}$ が、局在スピンとキャリア・スピンの向きが平行か反平行かに対応する2つの固有状態をもつことを確認しておこう。平行結合状態(記号 p)は、全スピンの $(S + \frac{1}{2})$ で $(2S + 2)$ 重に縮退し、エネルギー固有値 $E_p = -IS$ をもつ。反平行結合状態(記号 a)は、全スピンの $(S - \frac{1}{2})$ で $2S$ 重に縮退し、エネルギー固有値 $E_a = +I(S + 1)$ をもつ。磁性イオンが Mn^{2+} の場合、局在スピンの大きさは $S = 5/2$ である。動的CPAは S が有限の場合についても適用できるが、今回は、古典スピンを仮定した結果を示す。古典スピンを仮定するメリットは、系を記述するのに必要なパラメータが1つ減ることである。すなわち、 I と S の2つを別々に指定する代わりに、その積 IS の値を一つ指定すればよい。古典スピン近似は1に比べて $1/S$ を無視することなので、その結果、平行結合状態も反平行結合状態も $2S$ 重に縮退し、固有値はそれぞれ $E_p = -IS$ と $E_a = +IS$ になり、エネルギー的に対称になる。

希薄磁性半導体の場合、一般に伝導電子 (s 電子) と局在スピン (d スピン) との間の $s-d$ 交換相互作用は小さく、正の符号をとる。一方ホールは、II-VI族では p の性格を持つ。 $p-d$ 交換相互作用は $s-d$ 交換

相互作用より強く、負の値をとる。つまり、 p ホールと局在 d スピンとの結合は反平行結合の方がエネルギー的に好まれる。後で述べるように、III-V 族でもキャリア誘起強磁性に関与しているのは、 p ホールである。そこで以下では、キャリアとして p ホールを念頭におき、交換相互作用は負 ($IS < 0$) として話を進めることにする。

H_0 に対するモデル・バンドとしては、半値幅 Δ の半楕円型バンドを仮定した。希薄磁性半導体の典型的な価電子 (p) バンド幅は $2\Delta = 4\text{eV}$ 程度である。エネルギーの原点として $E_A \equiv 0$ と置くと、この系は IS/Δ と E_M/Δ と x の値だけで決まる。II-V 族半導体では、 E_M は親バンドと磁気的イオンとの間のオフセット (段差)・エネルギーである。本研究では、III-V 族でのホールとアクセプター中心との間のクーロン引力ポテンシャルを $E_M (< 0)$ を取り込むことで考慮した。

次に、半導体中で 5% の非磁性イオンが磁気イオンで置き換えられた場合どのような磁気的不純物バンドが出現するのかについて、この簡単なモデルに基づいて、順に考察してみよう。

3.2 強い交換作用の場合

図 2 は $IS/\Delta = -1.0$ 、 $E_M/\Delta = 0$ の場合の数値計算の結果である。希薄の極限 $x \rightarrow 0$ では、 $\frac{E_a}{\Delta} = \left(\frac{E_M \mp IS}{\Delta}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta}{E_M \mp IS}\right) = \pm 1.25$ の位置に不純物準位が出現する。親バンドの端が $\omega = \pm\Delta$ であることに注意。図 2 (a) から明らかなように、 $x = 0.05$ の場合には、それぞれの不純物準位のまわりに磁気的不純物バンドが形成されている。ホスト・バンド (中央部分) が磁化の影響をほとんど受けないのに対して、磁気的不純物バンドは磁化の影響を強く受ける。この磁気的不純物バンドの性質を明らかにするために、 up -スピンと $down$ -スピンの状態密度 $D_{\uparrow}(\omega)$ と $D_{\downarrow}(\omega)$ を使って

$$P(\omega) = \frac{D_{\downarrow}(\omega) - D_{\uparrow}(\omega)}{D_{\downarrow}(\omega) + D_{\uparrow}(\omega)} \quad (8)$$

で定義した「光学的」キャリア・スピン分極 $P(\omega)$ を図 2 (b) に示す。 $P(\omega)$ の結果は、 $\omega = -1.25\Delta$ のまわりの不純物バンド領域で $P(\omega) \approx \frac{\langle S_z \rangle_{av}}{S}$ 、 $\omega = +1.25\Delta$ のまわりの不純物バンド領域で $P(\omega) \approx -\frac{\langle S_z \rangle_{av}}{S}$ を示唆している。このことは磁気的不純物バンド内で、キャリア・スピンと局在スピンは強く結合し連動していて、それぞれ反平行結合状態、平行結合状態を形成していることを意味する。

図 3 は反平行結合の不純物バンドを取り出して描いたものである。不純物準位 A のまわりに、状態数 x の

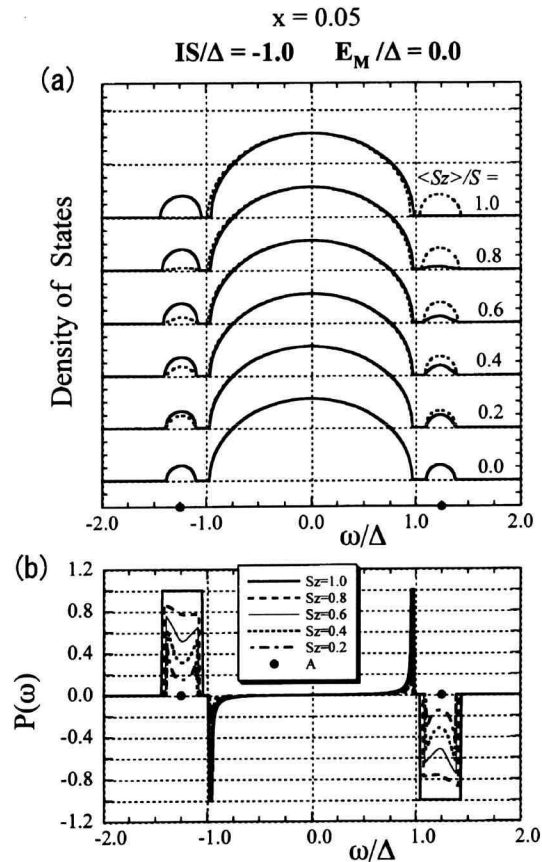


図 2: 強い交換作用の場合の磁化依存性; (a) 状態密度。実線は $down$ -スピン、破線は up -スピン。(b) 光学的キャリア・スピン分極。それぞれ $\langle S_z \rangle_{av}/S = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ について示している。黒丸 (●) は $x \rightarrow 0$ の不純物準位 A である。

不純物バンドが形成される。不純物バンド内の状態数は、常磁性 ($\langle S_z \rangle_{av} = 0$) のときは、 $down$ スピンも up スピンも同じで $x/2$ ずつである。ところが、強磁性 ($\langle S_z \rangle_{av} = S$) になると $down$ スピン状態だけが状態数 x の全部となり、エネルギー的にも A のまわりに広がる。もし、少数のキャリアが導入されたら、この系は強磁性になった方がキャリアの運動エネルギーの利得を得て安定化する。その理由は、キャリアは不純物サイトで局在スピンと強く反平行結合しているので、飛び移る両サイトの局在スピン同士が同じ向きをむいていた方が動きやすいからである。運動エネルギーの利得による強磁性発現のこの説明は、磁気的不純物バンド内で二重交換作用メカニズムがはたらくことを意味する。

なお、図 3 からわかるように、常磁性から強磁性になるとき、反平行の不純物バンドの $down$ スピンの状態数は $x/2$ から x へと増加するが、この際に $x/2$ の

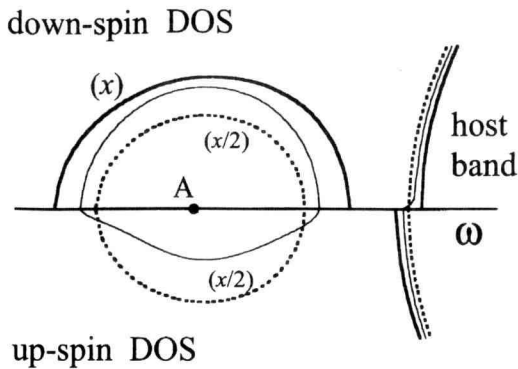


図 3: 磁気的不純物バンドの説明図。点線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0$ 、細線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0.5S$ 、実線は $\langle S_z \rangle_{av} = S$ をそれぞれ表す。

down スピン状態がホスト・バンドから引き込まれている。同時に up スピンの状態数は $x/2$ から 0 へと減少するが、この際に $x/2$ の up スピン状態がホスト・バンドへと押し込まれている。このため、ホスト・バンドの底は、不純物バンドの底と反対方向に交換分裂する。これが、図 1 (b) で $P(\omega)$ が、ホスト・バンド端で、不純物バンド領域の $P(\omega)$ と正反対の符号を持つ理由である。

3.3 II-VI 族磁性半導体 (II-VI 族 DMS)

現在までのところ、(Cd,Mn)Te などの II-VI 族 DMS では、不純物準位の存在は観測されていない。このことは、今回のモデルのパラメータで、II-VI 族 DMS は、 $|E_M \pm IS| < 0.5\Delta$ の範囲にあることを意味する。そこで便宜上、 $IS/\Delta = -0.4$ とオフセット・エネルギー $E_M = 0$ の値をもったモデルを「II-VI 族 DMS」と呼ぶことにする。このパラメータは、 p バンド幅を $2\Delta = 4\text{eV}$ としたとき、 $IS = -0.8\text{eV}$ に対応する。この値に対して $S = 5/2$ を仮定して交換積分の値を見積もると $N_0\beta = 2I = -0.64\text{eV}$ となる。光学的実験では主に Γ 点 ($k = 0$) での交換分裂から $N_0\beta$ を見積もっているのに対して、このモデルでは $p-d$ 交換相互作用として点状 (δ 関数型) の交換相互作用を仮定しているから、いわば、ブリルアン・ゾーン内で平均化された交換積分の値を採用すべきでなのである。ブリルアン・ゾーン内で平均化された交換積分値は、一般に $k = 0$ で見積もられた $N_0\beta$ の値よりも小さくなる。(EuO などでこのことがあまり問題とならなかったのは、局在スピンの f 電子であったため局在性が強く、点状交換作用の仮定が適していたからである)。

図 4(a) は、「II-VI 族 DMS」に対する状態密度を、いろいろな磁化の場合について示したものである。

バンド端の交換分裂は、II-VI 族 DMS で広く観測される巨大 Zeeman 効果をよく説明する。このときの M サイトでの局所状態密度の様子は、図 4(b) からわかる。 M サイトでの状態は、強磁性になると若干シフトするものの、全体としてバンドのエネルギー全体にわたっている。

キャリアの縮退を仮定して、このスピン分極したバンドに、低エネルギー側からキャリアを順に詰めていったとき、キャリア濃度 (モル濃度) n が x に達するときのフェルミ・エネルギーを図 4(a) 中で矢印で示している。(このフェルミ・エネルギーは、あまり磁化に依存しない。) 図から明らかなように、強い交換相互作用の場合と違って、導入するキャリア数を増やしたとしても、「不純物内で起きる二重交換メカニズム」は効果的に発動しそうにない。

最近の実験結果によると、(Ga,Mn)As などの III-V 族 DMS の交換積分の値は II-VI 族 DMS の値とそれほど際立った違いはない。では一体何が原因となって、III-V 族 DMS で強磁性が発現するのだろうか。それを解く手がかりは、 E_M にある。

3.4 深い不純物準位をもつ場合

図 5 に、 $IS/\Delta = -0.4$ 、 $E_M/\Delta = -0.6$ の場合の結果を示す。II-VI 族 DMS と同じ大きさの交換相互作用を仮定しているにもかかわらず、非磁気的ポテンシャル $E_M/\Delta = -0.6$ を導入によって、低エネルギー側に状態数 x の不純物バンド出現する。しかも比べてみるとわかるように、図 5(a) に示された状態密度は強い交換相互作用の場合の図 2(a) と低エネルギー側でほとんど一致する。これは次のように説明される。まず、反平行結合の不純物準位は $IS + E_M$ の値で決まり、両者とも同じ $E_a = -1.25\Delta$ を与える。 $\langle S_z \rangle_{av} = 0$ のときは、両者ともこの不純物準位のまわりに同じ状態数 x の不純物バンドがモデル・バンドとほぼ相似形に作られる。 $\langle S_z \rangle_{av} = S$ のときには、down スピン・バンドは両者で完全に一致する。up スピン・バンドでは両者とも、不純物バンド領域からホスト・バンドの方へと押し出されるので、これもまたほぼ同じ状態密度となる。

「強い交換相互作用の場合」と「深い不純物準位を持つ場合」の類似性は次のようにも説明できる。「深い不純物準位を持つ場合」のキャリアは $E_M (< 0)$ によって M サイトに引き寄せられるから、 $E_M = 0$ の場合と比べて交換作用が有効に効き、結果として大きな IS の値をもつ「強い交換相互作用の場合」と同様な効果を生むのである。

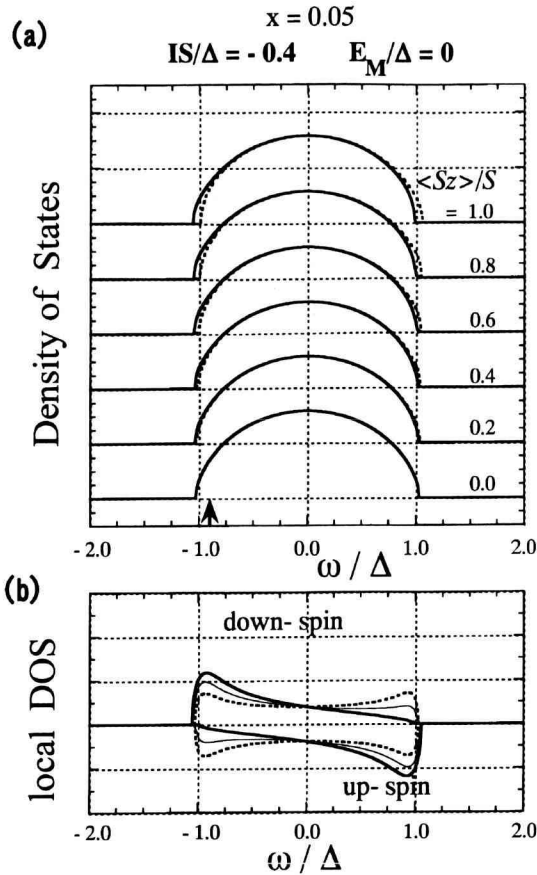


図4: さまざまな磁化の場合のII-VI族DMSに対する結果。(a) 状態密度。実線は down-スピン、破線は up-スピン。図中の上向き矢印は、キャリアを x だけつめたときのフェルミ・エネルギーを指す。(b) M サイトでの局所的状態密度。点線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0$ 、細線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0.5S$ 、実線は $\langle S_z \rangle_{av} = S$ をそれぞれ表す。

このときの M サイトでのキャリア状態の様子は、図5(b) に示された局所的状態密度からわかる。 M サイト上で局在スピと強く反平行スピ結合したキャリアは、磁気的不純物バンドを主につくるが、平行スピ結合の方は弱くバンド・エネルギー全体にわたっている。また磁気的不純物状態は M サイトの状態だけからなるのではなく A サイトの状態もある程度混じっていて、同時に M サイトの状態もホスト・バンドに混入している。

半導体中の深い不純物準位としてはまず格子欠陥が考えられる。実際長い間未解決のまま残されている有名な Eu-rich EuO の金属・絶縁体転移も、酸素イオンの格子欠陥に関係していると考えられている。今回のモデルを格子欠陥にそのまま適用しようとすると、“陽イオンの格子欠陥に局在スピが存在する”非現実的なモデルになるが、希薄磁性半導体中の格子欠陥の役

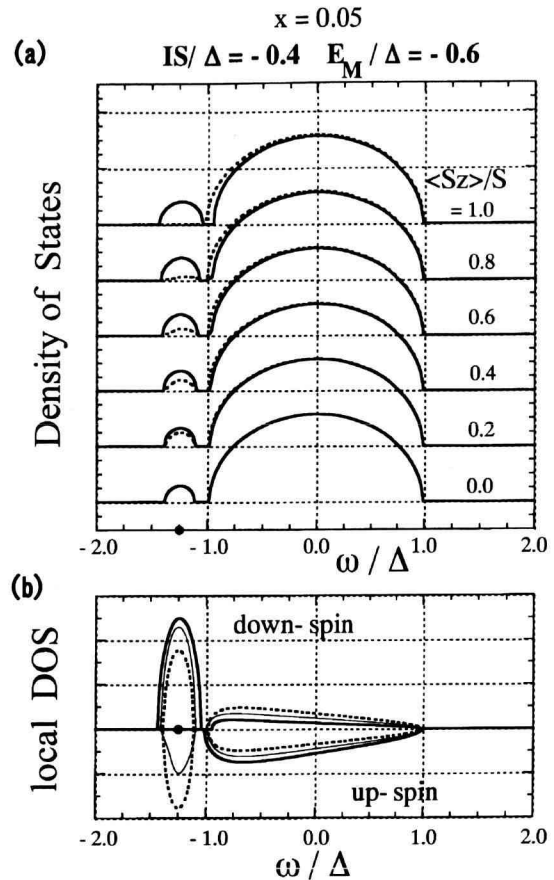


図5: さまざまな磁化の場合の深い不純物準位をもつDMSに対する結果。(a) 状態密度。実線は down-スピン、破線は up-スピン。(b) M サイトでの局所的状態密度。点線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0$ 、細線は $\langle S_z \rangle_{av} = 0.5S$ 、実線は $\langle S_z \rangle_{av} = S$ をそれぞれ表す。黒丸(●)は $x \rightarrow 0$ の不純物準位Aである。

割に何かヒントを与えてくれるかもしれない。

ここまで準備してやっと、注目のIII-V族DMSを議論するときがきた。

4 (Ga,Mn)As のキャリア誘起強磁性

4.1 パラメータの決定と状態密度の x 依存性

III-V 族DMSは、導入された磁気的不純物がアクセプター中心となってクーロン引力ポテンシャルでホールを束縛しようとする点にII-VI族DMSとの大きな相違点がある。この点を考慮して私たちは、(Ga,Mn)As に対して、 $IS/\Delta = -0.4$ 、 $E_M/\Delta = -0.3$ のパラメータを適用した。II-VI 族DMSと同じく $\Delta = 2\text{eV}$ と $IS/\Delta = -0.4$ を仮定したとき、 $x \rightarrow 0$ で実験的に観測されているアクセプター・エネルギー 0.113eV [10] を再現するように E_M の値を決めたのである。図6は不純物濃度 x を変えたときの状態密度で、

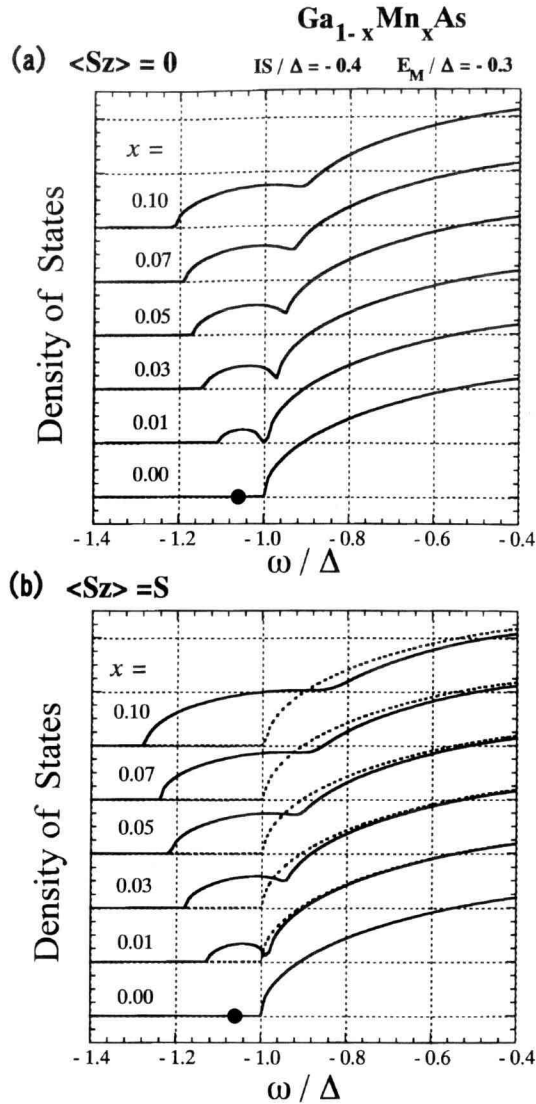


図 6: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の様々な x の状態密度 (低エネルギー部分だけを示す)。黒丸 (●) は $x \rightarrow 0$ の不純物準位 A である。(a) 常磁性状態 ($\langle S_z \rangle_{\text{av}} = 0$) (b) 強磁性状態 ($\langle S_z \rangle_{\text{av}} = S$)。

(a) は常磁性 ($\langle S_z \rangle_{\text{av}} = 0$)、(b) は強磁性 ($\langle S_z \rangle_{\text{av}} = S$) を表す。 $x \rightarrow 0$ で $E_a = -1.057\Delta$ に不純物準位 A が出現する。図 6 (a) が示すように、 x が増えると磁気的不純物バンドを形成するが、 $x > 0.02$ でホスト・バンドに融合する。これは、実験的に観測された split-off state や [7]、 $x \sim 0.03$ 近傍で起きる電気抵抗の金属・絶縁体転移を説明する [11]。図 6 (b) は $\langle S_z \rangle_{\text{av}} = S$ になると、 $p-d$ 交換相互作用によって、down スピン・バンドの裾は低エネルギー側に伸び、up スピン・バンドはホスト・バンドの方へと押し込まれていることを示している。

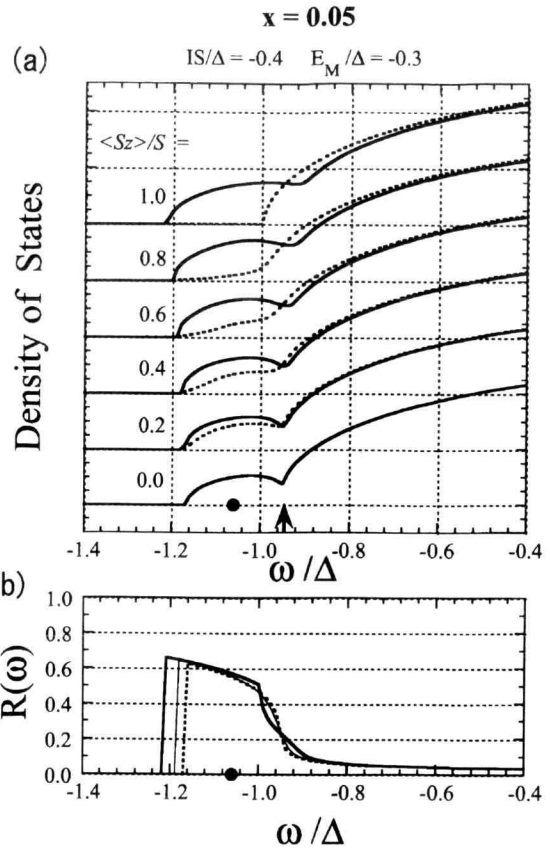


図 7: (a) $x = 0.05$ の状態密度。実線は down-スピン、破線は up-スピン。図中の上向き矢印は、キャリアを x だけつめた場合のフェルミ・エネルギーを指す。(b) (M サイトでの状態密度) ÷ (全体の状態密度)。黒丸 (●) は $x \rightarrow 0$ の不純物準位 A である。

4.2 磁化依存性から見るキャリアの状態

不純物バンドがホスト・バンドに融合し始めていても、バンドの裾が磁気的不純物バンドの性格を色濃く残していることは図 7(a) に示した $x = 0.05$ の状態密度の磁化依存性からもわかる。

ところで、このときこの系に導入されたキャリアはどのような状態にあるのだろうか。図 7(b) には、 M サイトの局所状態密度と全体の状態密度の比

$$R(\omega) = \frac{D_{\uparrow}^M(\omega) + D_{\downarrow}^M(\omega)}{D_{\uparrow}(\omega) + D_{\downarrow}(\omega)} \quad (9)$$

を示した。キャリアが導入されると、キャリアは低エネルギーの状態から順に状態を占めていく。図 7(b) は、 $\omega \leq 0$ の範囲で、 $R(\omega)$ が高い値を示し、 $\omega \geq 0$ では急速に小さくなることを示している。つまり、キャリアは均一に各サイトに分布しているのではない。キャリア数があまり多くない場合には、サイトの 5% しか M イオンで置換されていないにもかかわらず、約 60% のキャリアが M サイトに存在している。これは、 R

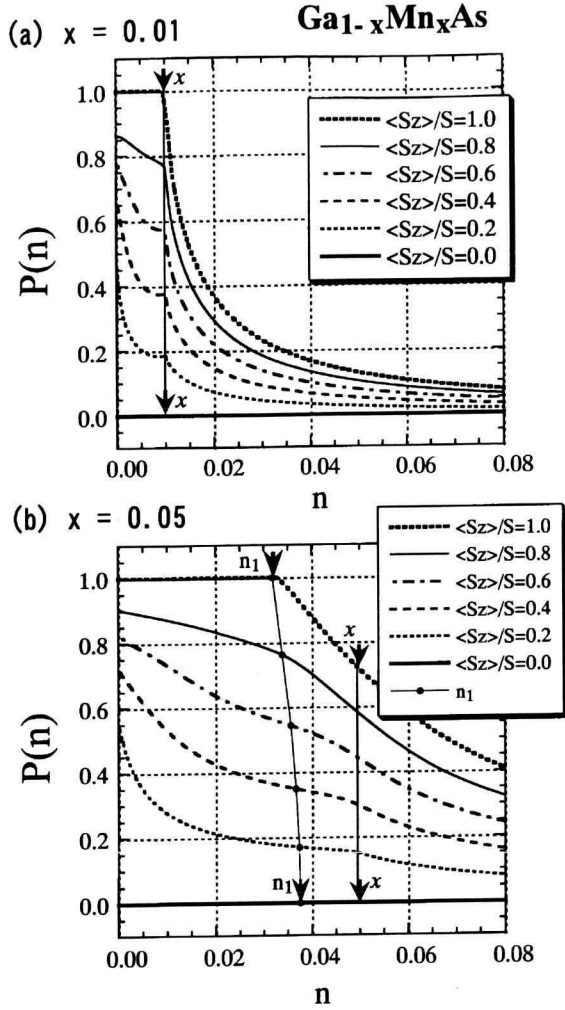


図8: さまざまな磁化 $\langle S_z \rangle_{av}$ に対するキャリア・スピンの分極 $P(n)$ 。(a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.05$ 。キャリアの濃度 $n = x$ と、フェルミ準位が $\omega = 0$ に到達するときのキャリア濃度 n_1 が矢印で指されている。

KKY相互作用の前提となる自由キャリアとはかなり違った描像である。

ところで、スピンの分極バンド $D_\uparrow(\omega)$ と $D_\downarrow(\omega)$ が今回の計算で既に求められているから、それぞれのバンドに入る(1サイトあたりの)キャリア数 n_\uparrow と n_\downarrow を計算し、全体のキャリア数 $n(\equiv n_\uparrow + n_\downarrow)$ の関数として

$$P(n) = \frac{n_\downarrow - n_\uparrow}{n_\downarrow + n_\uparrow} \quad (10)$$

で定義されるキャリア・スピンの分極 $P(n)$ を計算するのは難しいことではない。図8に示された、(a) $x = 0.01$ と (b) $x = 0.05$ に対する $P(n)$ の計算結果は次のように理解される。(a) $x = 0.01$ の場合はホスト・バンドから分離した磁気的不純物バンドが形成されている。そのため、キャリア数が $n \leq x$ の範囲内にあるときは、キャリアはほぼ M サイトに準束縛されている。 M サ

イトに準束縛されたキャリアのスピンは、局在スピンのように強く反平行結合し、そのため $n \leq x$ では

$$P(n) \approx \frac{\langle S_z \rangle_{av}}{S} \quad (11)$$

を保持する。 $n > x$ の場合には、 x を超えるキャリアはもはや M サイトに入りきれず、非磁性サイトにも多く滞在するようになる。そのため、 $P(n)$ は次第に小さくなり、(11) の関係式は成立しなくなる。(b) $x = 0.05$ の場合は不純物バンドがホスト・バンドの一部融合している。キャリアを低エネルギーから詰めていったときフェルミ準位が親バンドの底 ($\omega = -\Delta$) に到達するときのキャリア数を n_1 とする。大雑把に言って、キャリア数が $n \leq n_1$ の範囲内にあるときは、キャリアはほぼ M サイトに準束縛されているから、式(11) の関係を保持する。キャリア数が n_1 を超えると、キャリアは非磁性サイト間を自由に動き回るから、式(11) の関係は成立しなくなる。

このように、私達の研究から見えてきたのは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 中の p ホールは ($n < n_1$ のとき)、大多数が Mn サイトに準束縛されていて、 $p-d$ 交換相互作用で d スピンと強く反平行結合している”という描像である。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ でのキャリア誘起強磁性の起源が、この準束縛状態間をキャリアがホッピングすることによる「磁気的不純物バンド内での二重交換メカニズム」によるものかどうかを確かめるために、私達は次にキュリー温度を計算する。

4.3 キュリー温度の計算

磁化が $\langle S_z \rangle_{av}$ をもつときのスピンの分極バンドは動的CPAで得られるから、キャリアを低エネルギー側から順に詰めていってフェルミ準位が ε_F に達したときのこの系のエネルギーは

$$E(\langle S_z \rangle_{av}) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \omega [D_\uparrow(\omega) + D_\downarrow(\omega)] d\omega. \quad (12)$$

で計算できる。式(12)の中には、キャリアの運動エネルギーだけでなく、交換相互エネルギーも含まれていることを注意しておこう。キャリア数 n と ε_F とは1対1の関係がある。図9(a)は、磁化 $\langle S_z \rangle_{av}$ に対するエネルギーと $\langle S_z \rangle_{av} = 0$ のエネルギーとの差つまり「エネルギーの利得」を n の関数として表したものである。

図9(a)から、 n を固定して考えた場合、 $E(\langle S_z \rangle_{av}) - E(0)$ が近似的に $(\langle S_z \rangle_{av})^2$ に比例することが明らかに認められる。実際には $(\langle S_z \rangle_{av})$ が小さい場合にはそれからのずれがあることも考慮して、 $(\langle S_z \rangle_{av})$ の値が

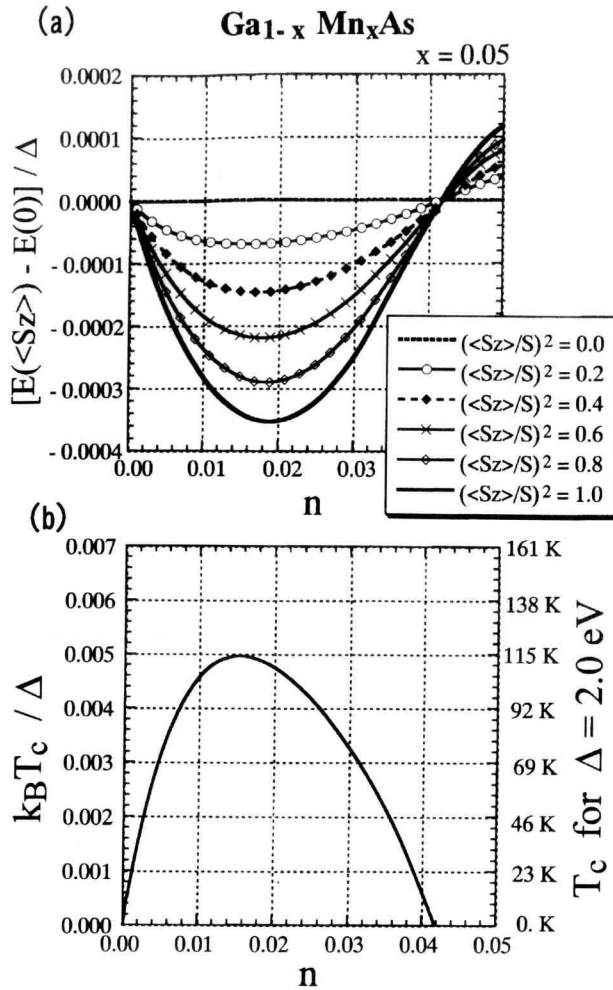


図9: $x = 0.05$ に対して、 n の関数として示された (a) エネルギーの利得と (b) キュリー温度の計算値。

0.4 と 1.0 のところで

$$E(\langle S_z \rangle_{av}) - E(0) / \Delta = -a(\langle S_z \rangle_{av} / S)^2 + b(\langle S_z \rangle_{av} / S)^4 \quad (13)$$

にあてはめて係数 a と b を定めた。

この系の自由エネルギーは

$$F(\langle S_z \rangle_{av}) = E(\langle S_z \rangle_{av}) - TS, \quad (14)$$

である。ここで局在スピンによるエントロピー S は

$$S = xk_B \log \sum_{S_z=-S}^S \exp(\lambda S_z) - xk_B \lambda \langle S_z \rangle_{av} \quad (15)$$

で与えられる。パラメータ λ は、 $F(\langle S_z \rangle_{av})$ が最小になる条件

$$\frac{d}{d\lambda} F(\langle S_z \rangle_{av}) = 0 \quad (16)$$

から決める。このようにして求めた λ を代入して、 $F(\langle S_z \rangle_{av})$ を $(\langle S_z \rangle_{av})^2$ で展開したとき、 $(\langle S_z \rangle_{av})^2$ の

係数がゼロになることがキュリー温度 T_c を定める条件である。結局、近似式 (13) の係数 a を使ってキュリー温度 T_c は

$$k_B T_c = \frac{2a}{3x} \quad (17)$$

と求まる。図 9(b) にその数値計算の結果を示す。実験的には $x = 0.053$ の $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ で 110K が得られている。簡単なモデルに対する考察にもかかわらず、今回得られた結果は申し分なくらいよく実験結果と一致する。[12]

5 まとめ

不思議なことだが、これまで半導体中の磁気不純物バンドがどのような性質をもつかという系統的研究はほとんどされてこなかった。今回私たちは、簡単なモデルに動的 CPA を適用してそのキャリア状態を明らかにしようとした。その結果、 E_M で示された非磁氣的ポテンシャルが引力的にはたらく場合には、交換相互作用が効果的にはたらく、「磁氣的不純物バンド内での二重交換メカニズム」により、強磁性を誘起されることが明らかになった。

今回の研究は簡単なモデルに基づく簡単な考察だが、しかし、III-V 族希薄磁性半導体の磁性発現の起源を議論するのに必要な条件は備えている。今回の取り扱いで不十分な点を列挙すると、

1. 長距離型のクーロン・ポテンシャルを局所的ポテンシャル E_M で扱ったこと。
2. バンドの縮退や多谷効果を見逃して、半楕円型の単一バンドを使ったこと。
3. スピン・軌道作用を見逃したこと。
4. Mn イオン間には一般に反強磁性的交換相互作用がはたらくのに、 M サイト間の直接交換相互作用を見逃したこと。

があげられる。これらは今後の課題として残されている。

参考文献

- [1] 松倉文ひろ・大野英男. 固体物理, Vol. 32, p. 249, 1997.
- [2] 大野英男・松倉文ひろ・大野裕三. 応用物理, Vol. 70, p. 265, 2001.
- [3] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, p. R2037, 1998.

- [4] H. Akai. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, p. 3002, 1998.
- [5] J. Inoue, S. Nonoyama, and H. Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, p. 4610, 2000.
- [6] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. R4211, 1998.
- [7] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 125304, 2001.
- [8] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. *Physica E*, Vol. 10, p. 192, 2001.
- [9] J. Okabayashi, T. Mizokawa, D. D. Sarma, A. Fujimori, T. Slupinski, A. Oiwa, and H. Munekata. *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 161203(R), 2002.
- [10] M. Linnarsson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. 6938, 1997.
- [11] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirakawa, M. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara. *Solid State Comm.*, Vol. 103, p. 209, 1997.
- [12] M. Takahashi and K. Kubo. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 153202, 2002.