

## 希薄磁性半導体の光学伝導

### Optical Conductivity of Diluted Magnetic Semiconductors

代表研究者 大阪大学 小倉昌子 Osaka University Masako Ogura  
共同研究者 大阪大学 赤井久純 Osaka University Hisazumi Akai  
Forschungszentrum Jülich Peter H. Dederichs  
Universität München Hubert Ebert

We have developed methods to calculate the electro-magnetic response of a wide range of electron systems and implemented them into the KKR code. The DC conductivity, optical conductivity, and the XMCD spectrum, calculated in the framework of the linear response theory, are some of the physical quantities that we have considered. We have also developed methods to incorporate non-equilibrium Green's function method to the KKR method. As example applications, we consider the DC conductivity of diluted magnetic semiconductors, CMR effects of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , the transport properties of half-metallic diluted antiferromagnetic semiconductor heterostructures, and optical conductivity and K-edge XMCD spectra of GaMnAs.

#### 研究目的

希薄磁性半導体は、電荷とスピンの両方の性質を制御できる可能性があることから新しいデバイス材料として期待が高い。この分野での日本での活躍は目覚ましく、III-V 族化合物磁性半導体に対する先駆的研究に始まり、II-VI 族化合物磁性半導体に関しても先導的な多くの実験がなされてきた。これらの多くは低温 MBE (分子線エピタキシー) 等の手法を用いて作成されているが、サンプルの評価のひとつとして光吸収/反射 MCD (磁気円二色性) による実験が精力的に行われるようになってきた。MCD のエネルギー依存性や磁場依存性を調べることによって、希薄磁性半導体の磁性の由来を特定しようと試みるわけである。このようにして MCD スペクトルの特徴が、半導体母相に磁性イオンが固溶していること、あるいは何らかの磁性体化合物が析出して磁性を現していることの証拠として用いられることがあるが、このような光学伝導と磁性の起源の関係は明らかではなく、MCD スペクトルだけでは説得力のある説明ができない場合が多い。そのため、光学伝導、光吸収 MCD と電子状態、磁性との関係を理論的に調べる必要がある。このような光学遷移には波動関数の対称性や電子構造の詳細が関与してくるので第一原理に基づく高精度の計算による理論の構築が必須である。

本研究の目的は、光学伝導を含む輸送現象を第一原理に基づき高精度で計算する手法を開発することである。光学伝導に限らず、輸送現象の第一原理計算は需要が高く、今後の材料開発に多に役立つはずである。さらに、開発した手法を II-VI、III-V 族化合物希薄磁性半導体に適用し、実験で観測された光学伝導、光吸収 MCD を説明し、その磁性と電子状態を定量的に議論する。このような方法が可能になれば、製作したサンプルが磁性半導体か否かの確かな判断材料を提供することになり、次世代の新しいデバイス開発に貢献できる。

#### 研究経過

本研究では以下の4点について研究を遂行した。

- ① 久保・Greenwood 公式による DC 電気伝導の計算
- ② 久保・Greenwood 公式による光学伝導の計算
- ③ 久保・Greenwood 公式による K-edge XMCD (K 吸収端 X 線 MCD) スペクトルの計算
- ④ 非平衡グリーン関数法による電気／光学伝導計算手法の開発

いずれも、密度汎関数法の局所密度近似に基づく Korrington-Kohn-Rostoker (KKR)グリーン関数法を用いる第一原理電子状態計算の枠組みの中で行うものである。それぞれの内容について、以下に研究経過を述べる。

#### ① 久保・Greenwood 公式による DC 電気伝導の計算

KKR 法に久保・Greenwood 公式を導入し、DC 電気伝導率の計算を行うことに成功した。開発した計算コードは計算結果の検証を終え、既に一般に公開している。この手法を用いて希薄強磁性半導体およびハーフメタリック希薄反強磁性半導体の電気伝導率の計算を行った。また、希薄磁性半導体に加えて、ペロフスカイト型マンガン酸化物にもこの手法を適用し、興味深い結果を得た。また、久保・Greenwood 公式で得られた電気伝導率を用いたゼーベック係数の計算も進行中である。

#### ② 久保・Greenwood 公式による光学伝導の計算

光学伝導に関しても久保・Greenwood 公式を適用し、KKR 法に組み込んだ。光伝導についても希薄磁性半導体について計算した結果、おおむねよい結果が得られているが、エネルギー範囲や濃度によっては計算がうまくいかない場合もあり、今後の究明と解決が必要である。

#### ③ 久保・Greenwood 公式による K-edge XMCD スペクトルの計算

久保・Greenwood 公式を適用して K-edge XMCD スペクトルも計算することができる。磁性半導体の K-edge XMCD についても計算を行った。強磁性金属等に対する K-edge XMCD に関しては実験で得られたスペクトルのふるまいをよく再現することがわかっているが、磁性半導体については実験の報告がなく、実験が行われるのを待って結果を議論する必要がある。一方で L-edge XMCD は磁性半導体の実験が盛んに行われているので、今後 L-edge XMCD スペクトルの計算コードも開発する必要がある。これらは②の光学伝導の計算に近いので、光学伝導の問題を解決しておく必要がある。

#### ④ 非平衡グリーン関数による電気／光伝導計算手法の開発

久保・Greenwood 公式やランダウアー公式は電場に対する線形応答として伝導率を計算するため平衡状態の電子状態を考えれば十分である。それに対して、非平衡グリーン関数を用いる方法では有限バイアス電圧をかけた定常非平衡状態における電子状態を扱う。研究を遂行するなかで、KKR グリーン関数法の枠組みで非平衡グリーン関数を求めることは当初考えていたよりも困難であることが明らかになってきた。現在、計算機コードへの実装を行う段階であるが、なお解決しなければならない問題が残されており、解決に向けてアイデアを模索中である。

## 考察

#### ① 久保・Greenwood 公式による DC 電気伝導の計算

電気伝導率に対する久保・Greenwood 公式は以下のように表される。

$$\sigma_{\mu\nu}(E) = \frac{\pi\hbar}{N\Omega} \left\langle \sum_{\alpha,\alpha'} \langle \alpha | j_{\mu} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | j_{\nu} | \alpha \rangle \delta(E - E_{\alpha}) \delta(E - E_{\alpha'}) \right\rangle_{\text{av.}}$$

$$j_{\mu} = -i\hbar \frac{e}{m} \frac{\partial}{\partial r_{\mu}}$$

これを KKR グリーン関数法の枠組みで計算する手法は Butler によって提唱されており [1]、グリーン関数を用いて前式を書き直すと以下のようなになる。

$$\sigma_{\mu\nu}(E, \delta) = \frac{1}{4} (\tilde{\sigma}(E+i\delta, E+i\sigma) + c.c. - \tilde{\sigma}(E+i\delta, E-i\delta) - c.c.)$$

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu}(E, E') = \frac{\hbar}{\pi N\Omega} \langle j_{\mu} G(E) j_{\nu}(E') \rangle_{\text{av.}}$$

ここで、配置平均  $\langle \dots \rangle_{\text{av.}}$  は CPA (Coherent Potential Approximation) を使って計算する。CPA は原子がランダムに配置した不規則合金や、希薄不純物系を取り扱うことのできる手法で、グリーン関数法のみで可能な手法である。その意味で、KKR グリーン関数法は非常に便利で強力な手法であると言える。以下に、この手法を用いた DC 電気伝導率計算の結果を示す。

Fig1 は希薄強磁性半導体  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  および  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  の電気抵抗（電気伝導率の逆数）を磁性不純物濃度  $x$  に対してプロットしたものである。どちらも磁性半導体としてよく研究されているものである。電気抵抗は濃度  $x$  に対してほぼ反比例して減少し、そのふるまいは Turek らによる計算 [2] とよく一致している。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  については Edmonds らによる実験結果 [3] も図に載せたが、 $x=4\%$  および  $x=5\%$  ではよく一致しているのに対して、 $x=6\%$  での値は他の 2 点に比べて大きな値を示しており、理論計算とも一致しない。このような電気伝導率のふるまいは他の多くの実験で報告されている。 $\text{GaAs}$  を  $\text{Mn}$  で 6% 以上ドーピングすることは困難であり、低温 MBE により強制的にドーピングした結果、第二相が現れる、 $\text{Mn}$  が析出シクラスター化している、 $\text{MnAs}$  ができているなど、純良な結晶ができていない可能性が高い。

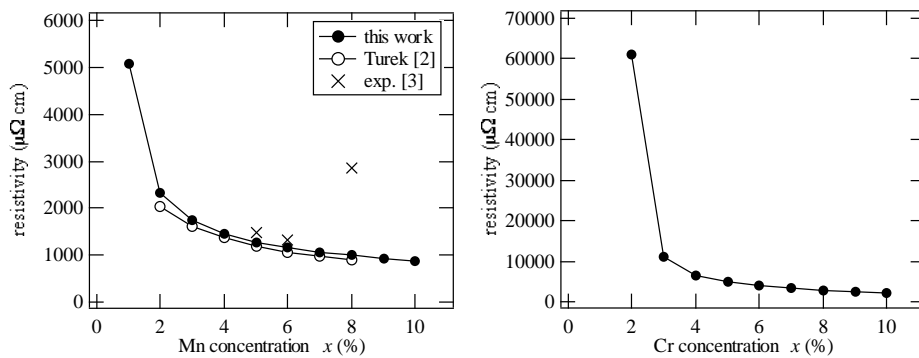


Fig1. Residual resistivity of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  (left) and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  (right).

次に、近年新しいハーフメタル材料として提案されているハーフメタリック希薄反強磁性半導体 [4] の電気伝導率計算の結果を示す。ハーフメタリック反強磁性半導体は化合物半導体を 2 種類の磁性イオンでドーピングすることにより得られる。一方の磁性イオンは  $d$  電子数が half-filled よりやや少なく、もう一方の磁性イオンは  $d$  電子数が half-filled より多いような組み合わせのものを選ぶ。そうすると一方の磁性イオンは上向きモーメントを、もう一方は下向きモーメントを持ち、それらの

磁気モーメントが完全に相殺されるようなフェリ磁性の特別な状態が実現される。また、この状態ではハーフメタルになることが理論的に示されている。通常ハーフメタルは強磁性体であるが、この系は2種類の磁性イオンのモーメントが打ち消し合って全体としての磁化がゼロになるのでデバイスに应用する上で便利である。Fig2に示したのはハーフメタリック反強磁性半導体  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{S}$  のヘテロ構造の電気伝導率である。(a)はFe(あるいはCr)の磁気モーメントの向きが平行な場合(つまり通常の結晶と同じ)、(b)はFe(Cr)の磁気モーメントの向きが反平行の場合である。結果から、フェルミレベルでの伝導率がFe(Cr)の磁気モーメントが平行の場合には大きな値を示すのに対して、反平行の場合には非常に小さな値を示すことがわかる。このような物質はこの計算によって理論的に提案されているだけであるが今後の実験実証が待たれる。また、この特性を利用した

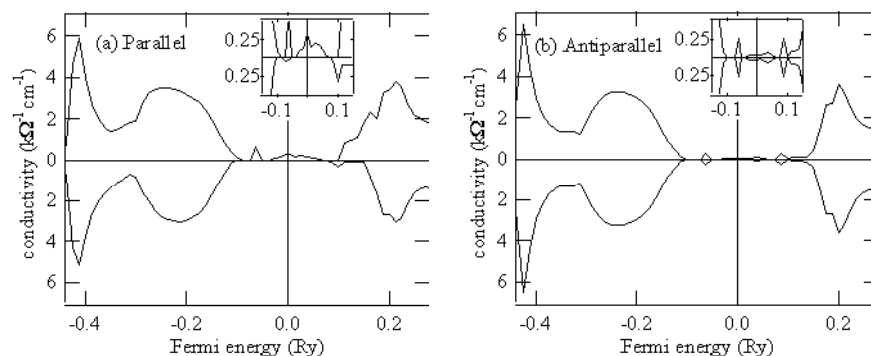


Fig2. Conductivity of  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$  heterostructure as a function of the fictitious Fermi energy in the parallel (a) and antiparallel (b) configurations. The true Fermi energy is located at zero.

デバイスへの应用を検討中である。

希薄磁性半導体からは外れるが、ペロフスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の計算を行った。 $\text{LaMnO}_3$ は軌道秩序やJahn-Teller変形が観測されるとして古くから様々な手法で研究されている物質であるが、LaサイトをCaやSrで置き換えた系は特に興味深いふるまいを示す。 $\text{LaMnO}_3$ は反強磁性であるが、Caを少量混ぜると強磁性になり、Ca濃度が50%になると再び反強磁性になる。その後Ca濃度の増加とともに反強磁性秩序の並び方が濃度によって変化していく。また、強磁性領域で外部磁場をかけることによって電気抵抗が著しく減少する現象が観測されており、colossal magnetic resistance (CMR)と呼ばれている。強磁性状態と常磁性状態について計算した電気伝導率がFig3である。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ はこの濃度範囲では強磁性状態であるが、キュリー温度(強磁性転移温度)はCMRの観測される室温付近より低いので、磁場をかける前とかけた後として、常磁性状態と強磁性状態を比較すれば良い。Fig3から明らかなように、強磁性状態では伝導率が高いのに対して、常磁性状態ではほとんど伝導率がないことがわかる。電子状態密度を比較すると強磁性状態では多数スピン状態は状態密度が高く伝導率が高いのに対して、少数スピン状態では状態密度が低く伝導率が低くなっている。強磁性状態では全てのサイトでスピンの向きが揃っているのが多数スピン状態を通して高い伝導率が現れるのだが、常磁性状態ではサイトによって多数スピン状態と少数スピン状態が入れ替わるので、伝導チャンネルがなくなってしまい、系全体として伝導率が下がるということ

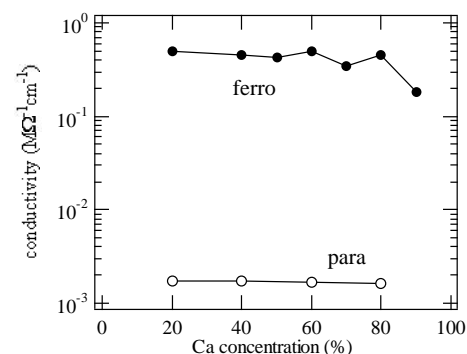


Fig3. DC conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  in the ferromagnetic and paramagnetic states.

が考えられる。これは、CMRのメカニズムとしてこれまで考えられてこなかった側面である。

## ② 久保・Greenwood 公式による光学伝導の計算

光学伝導に関する久保・Greenwood 公式も電気伝導と同様にしてKKR法に組み込んだ。しかし、光学伝導は2種類のエネルギーが現れるため電気伝導に比べて複雑になる。Fig4にテスト計算として空格子についての結果を示す。空格子については解析解を求めることができるので計算がうまくできているかどうかの良い比較となる。Fig4で明らかなように、低エネルギー領域では解析解をよく再現しているのに対して、高エネルギー領域では解析解にないピークが現れている。この結果から、今回開発したコードに関して低エネルギー領域についての信頼性はあるが、エネルギーが高くなるにつれて何らかの不都合が生じていると言える。今後、この高エネルギー領域での問題を解決することが必要である。

希薄磁性半導体  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  について低エネルギー領域で計算した結果が Fig5 である。光子のエネルギーが  $0.004\text{Ry}$  付近までは一定の値を取り、その後上昇する。光学伝導は Mn 濃度が高くなるにつれて大きくなる。この傾向は Singley らによる実験結果[6]と一致している。ただし、計算では Mn 濃度が高くなるにつれて伝導度は上昇するのに対して、実験では 5%を過ぎると伝導率が下がっている。このような Mn5%以上の実験と理論の違いは前述の電気伝導率でも見られた。また、計算結果が全体的に実験より大きな値を示しているが、伝導率がサンプル中の格子欠陥の量などに敏感であることが多くの実験から報告されており、定量的な比較は困難である。Singley らの実験ではさらに高いエネルギー領域まで測定が行われているが、計算はこれ以上のエネルギー範囲では困難である。また、Mn 濃度が薄い場合にも計算がうまくいかないことがあり、今後その解決が必要である。

## ③ 久保 Greenwood 公式による K-edge XMCD スペクトルの計算

Fig6は磁性半導体  $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$  中の Mn の K-edge X線吸収およびMCDのスペクトルである。7eV付近、14eV付近で大きな吸収が見られるが、MCDでは7eV付近では負、14eV付近では正のピークとして現れているのが特徴である。このピークも電子状態密度から起源を議論することができる。K-edge XMCDに関しては実験が行われていないので、実験が行われるのを待って結果を議論する必要がある。

参考文献：[1] W. Butler, Phys. Rev. B 31 (1985) 3260. [2] I. Turek et al, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5607. [3] K.W. Edmonds et al, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4991. [4] H. Akai and M. Ogura, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 026401. [5] P. Schiffer et al, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3336. [6] E.J. Singley et al, Phys. Rev. B 68 (2003) 165204.

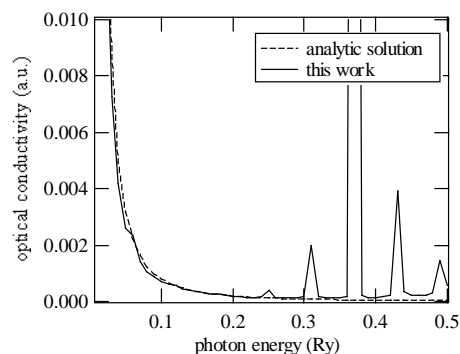


Fig4. Optical conductivity of an empty lattice.

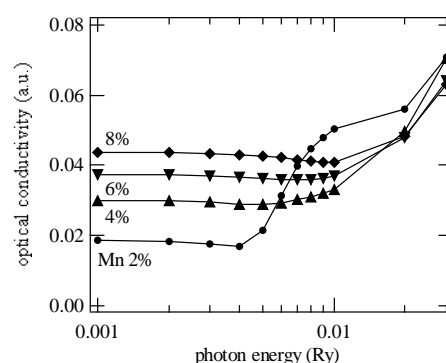


Fig5. Optical conductivity of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ .

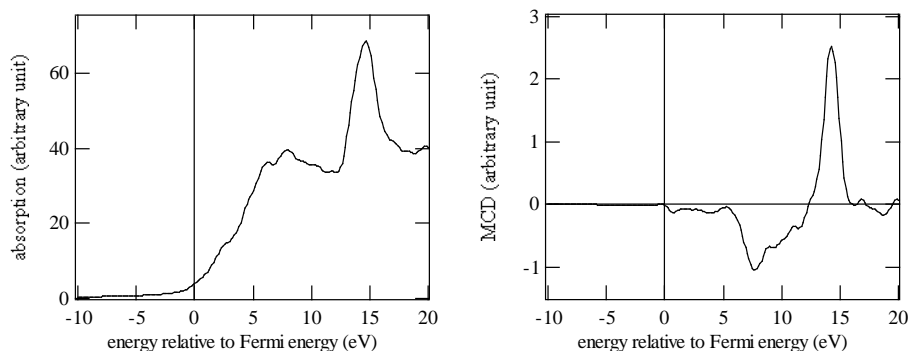


Fig6. K-edge X-ray absorption and MCD spectra of Ga<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>As.

## 研究発表

### 口頭発表

1. 小倉昌子、赤井久純；「マンガン酸化物の電気伝導」、平成17年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「次世代ナノ・エレクトロニクスのための光・スピン・電荷制御の理論」(仙台、2005)
2. M. Ogura and H. Akai; “Half-metallic antiferromagnetic semiconductors”, Computational Nanomaterials Design / Collaboration EU – Japan (Lyon, 2005)
3. M. Ogura and H. Akai; “Half-metallic antiferromagnetic semiconductors”, Invited lecture (Regensburg, 2006)
4. 小倉昌子；「KKR グリーン関数法の現状と展開」、日本物理学会第61回年次大会 領域4、11合同シンポジウム (愛媛、2006)
5. H. Akai and M. Ogura; “Calculated transport properties of half-metallic diluted antiferromagnetic semiconductors and their films”, 19th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (Sendai, 2006)
6. M. Ogura and H. Akai; “First principles calculation of the magnetic and transport properties of (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub>”, International Conference on Magnetism (Kyoto, 2006)
7. H. Akai and M. Ogura; “Transport properties of half-metallic antiferromagnetic diluted magnetic semiconductors”, Conference on Computational Magnetism and Spintronic (Jülich, 2006)
8. H. Akai and M. Ogura; “Large MR caused by an anti-phase boundary in half-metallic antiferromagnetic semiconductors”, International Workshop on Semiconducting Nanoparticles (Duisburg, 2006)
9. M. Ogura and H. Akai; “First principles calculation of the magnetic and transport properties of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>”, International Conference on Nanospintronic Design and Realization (Dresden, 2007)

その他16件

### 誌上発表

1. H. Akai and M. Ogura; “Half-Metallic Diluted Antiferromagnetic Semiconductors”, Physical Review Letters 97 (2006) 026401.
2. M. Ogura, Y. Hashimoto and H. Akai; “Half-Metallic Diluted Antiferromagnetic Semiconductors”, Physica Status Solidi C 3 (2006) 4160.
3. H. Akai and M. Ogura; “Calculated transport properties of half-metallic diluted antiferromagnetic semiconductors”, Journal of Physics D 40 (2007) 1238.

その他3件投稿中