

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340107

研究課題名（和文） 室温強磁性半導体を目指した酸化ユーロピウムの基礎研究

研究課題名（英文） Study on physical properties of europium monoxide as a ferromagnetic semiconductor at room temperature

研究代表者

木村 真一（KIMURA SHIN-ICHI）

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授

研究者番号：10252800

研究成果の概要（和文）：強磁性半導体である酸化ユーロピウム EuO は、Eu を過剰にしたり、2 価イオンの Eu を 3 価でイオン半径が小さい La や Gd で置換したりして格子定数や電子ドーピングを行うことによって、巨大磁気抵抗効果を伴った強磁性転移温度の急激な増大（約 70K→150K）を示す。その起源は、Eu 4f と O 2p との混成効果、および、伝導電子を媒介とした間接相互作用、または、空間的に局在した 4f 電子による磁気ポーラロン効果によるものと考えられているが、決定的な結論は得られていない。そこで本研究では、これらのうち、Eu 4f-O 2p 混成と間接相互作用の起源である伝導電子数を別々にコントロールする技術を確立した。それを用いて、強磁性転移温度を高めるための知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Europium monoxide EuO is a typical ferromagnetic semiconductor. The ferromagnetic transition temperature (Curie temperature,  $T_c$ ) is increased from  $\sim 70$  K to  $\sim 150$  K or higher by electron doping and lattice contraction owing to Eu-excess and substitution of divalent Eu ions to trivalent ions with smaller ionic radius such as La or Gd. The origin has been discussed to be the hybridization between the Eu 4f and O 2p, the indirect exchange interaction between 4f electrons mediated by carriers, and/or a magnetic polaron effect. In this study, we succeeded to control separately the hybridization effect and the indirect exchange interaction by changing the thickness of films and carrier doping, respectively. The  $T_c$  of EuO is concluded to be determined by the combination of these interactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2012 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性 II, 強相関系

キーワード：強磁性半導体, 酸化ユーロピウム, 電子構造, シンクロトロン放射, 光電子分光, 逆光電子分光, 赤外分光

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属より大きな磁気モーメントを持つ希土類元素をベースとした強磁性半導体である酸化ユーロピウム EuO は、次世代スピントロニクスデバイスの可能性を持つ材料として近年注目を浴び、精力的に研究が進められている。その理由は、遷移金属をベースとした従来のスピントロニクス材料よりも大きな磁気モーメントが期待され、かつ、電子をドーピングすることによって巨大磁気抵抗効果を伴った強磁性転移温度の急激な増大 ( $T_c$  約 70K→150K) を示すためである。このような応用につながる側面を持つ一方で、基礎物性の面からも注目を集めている。それは、強磁性の起源は基本的には 4f 電子間のハイゼンベルグ相互作用によるもので経験的に説明されているが、実際には 4f 電子間には直接の相互作用は働かず、Eu 5d 電子および O 2p 電子を介した間接交換相互作用と超交換相互作用によると考えられている。このような局在 4f 電子と空間的に広がった Eu 5d や O 2p 電子との相互作用は近藤格子模型の典型的な例としても注目されており、理論・実験の両面からその強磁性の起源が調べられているところであった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、以下の3段階の研究を経て、従来は約 70K であった強磁性転移温度  $T_c$  を室温まであげられるか検証することであった。3段階の研究の最初では、我々が育成に成功した 200K の  $T_c$  を持つ La-doped EuO の高い  $T_c$  の起源を解明する。そのためには、系統的に La の濃度を変化させた試料を作成し、La 濃度に依存した  $T_c$  の変化と電気伝導度の変化を明確にする。さらに、これらの磁氣的・電氣的性質に対応する電子状態の変化をつきとめる。次に、 $\text{La}^{3+}$  よりイオン半径が小さい非磁性の  $\text{Lu}^{3+}$  や、逆に価数が  $\text{Eu}^{2+}$  より小さいアルカリ金属 ( $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$ ) をドーピングしてホール伝導を誘起した場合の物性の変化と電子状態の変化を調べる。これらの情報を基にして、どのような電子状態が実現した場合に  $T_c$  が上昇するのか明確にする。最後に、それまで得られた情報を基にして、 $T_c$  を室温まで上げることが可能かどうか検討することである。

### 3. 研究の方法

本研究では、EuO 単結晶薄膜試料作成、基礎物性評価、電子状態評価を共通の超高真空中で行うことが可能な装置を設置し、電子・ホールのドーピングなど薄膜作製条件と基礎物性、電子状態を系統的に調べることで、強磁性転移温度を上げることを試みた。そのために、まずは La-doped EuO の La 濃度を変化させた試料を作成し、共通の超高真空中で

物性評価・電子構造評価を行い、電子構造計算も併用して、その物性と電子状態の対応を調べた。また、ホールを注入するアルカリ金属 ( $\text{K}^+$ ) の共蒸着を行い、その基礎物性変化と電子状態の変化を系統的に調べることで、強磁性転移温度の上昇には、どのような相互作用が主に効いているのかを明確にした。それらの結果を基にして、EuO をベースとした室温強磁性を示す半導体が作成可能か考察した。

### 4. 研究成果

(1) 数原子層の厚さを持つ EuO 単結晶超薄膜を可能にする新しい作成方法を開発した。従来、 $\text{SrTiO}_3$  を基板とし、格子定数が近い BaO をバッファ層として用いてきたが、その場合は、EuO との格子定数が 5% 程度異なっているため、数原子層の EuO を作成することは困難だった。そこで、EuO と格子定数が近い SrO をバッファ層として用いることで、数原子層の EuO の作成に成功した。(図 1) [雑誌論文③]

(2) EuO の強磁性転移温度  $T_c$  の膜厚依存性を初めて実験的に示した。(図 2c, d) また、角度分解光電子分光により、d-f 交換相互作用の膜厚依存性が LDA バンド計算から予想されるものと定性的には一致しているものの、交換分裂の大きさは、LDA から予測されるものに比べて半分程度であることがわかった。(図 2e) [雑誌論文②, 学会発表③]

(3) 電子ドーピング効果のみを引き出すために、昨年度に作成に成功した EuO 超薄膜試料 ( $T_c \sim 40\text{K}$ ) にカリウムを蒸着しながらの電子構造変化の観測を行った。その結果、カリウムによって電子をドーピングすることだけでも、 $T_c$  が 120K まで上昇するのが見られた。また、電子のドーピング量がある値を超えると、強磁性が抑制される効果も観測された。この結果は、最適ドーピング量が存在することを示している。つまり、 $T_c$  を上げ

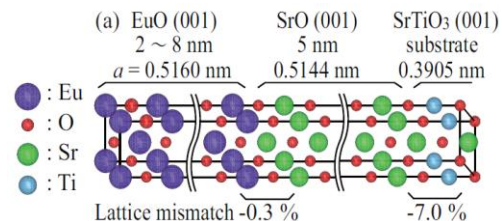


図 1. 本研究で作成に成功した EuO 単結晶超薄膜 (EuO/SrO/SrTiO<sub>3</sub>) の構造。SrO をバッファ層に使うことで EuO 第一層目からエピタキシャル成長する。

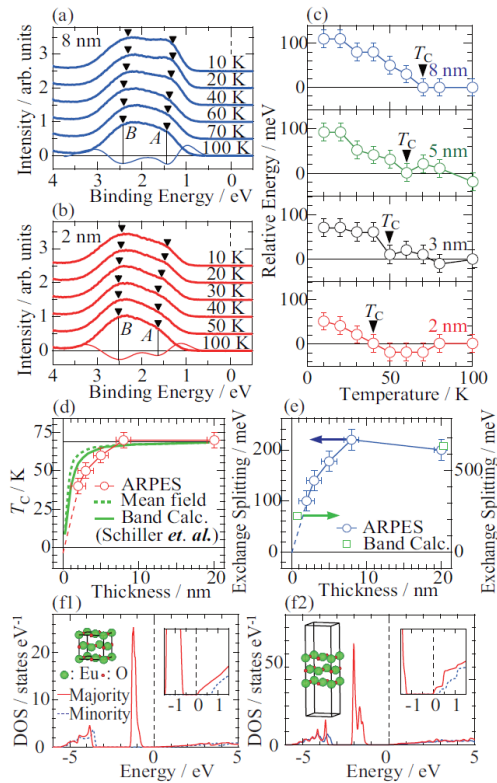


図 2. X 点における膜厚 2 nm (a) と 8 nm (b) の EuO の Eu 4f 光電子スペクトルの温度依存性。100 K のスペクトルは 2 階微分スペクトルも示してある。A と B は O 2p と混成している 4f ピークと混成していないピーク。(c) 膜厚を変化させた場合の A と B のピーク間のエネルギー幅の温度依存性。このオンセットが強磁性転移温度  $T_C$  に対応する。(d)  $T_C$  の膜厚依存性と計算値 (平均場と LDA) の比較。(e) 交換分裂エネルギーの膜厚依存性とバンド計算(f1:バルク, f2: 1 分子層での計算)との比較。

るためには、最適ドーパ量を決定し、その際にどのような電子構造が現れるかを調べる必要がある。電子構造を放射光 3 次元角度分解光電子分光で調べたところ、カリウムからの電子はリジッドバンド的に Eu 5d バンドにドーパされるのではないことがわかった。このことは、電子占有状態の変化のみを追跡するのではなく、電子非占有状態の変化も調べることが重要であることを示している。[学会発表①]

(4) 磁気転移温度が従来の予想に比べて高い系である  $CeM_2Al_{10}$  ( $M = Ru, Os$ ) は、同様に高い磁気転移温度を持つ EuO と関連しているかどうか注目し、その磁気転移における電子構造の変化を偏光赤外分光で調べた。その結果、 $CeM_2Al_{10}$  では電荷密度

波が原因であることを突き止めた。[雑誌論文⑩, ⑭, ⑮]

(5) セリウムやイットルビウム金属間化合物は 4f 電子と伝導電子が混成 (c-f 混成) して有効質量が極端に大きい重い電子と呼ばれる状態が出現する。この c-f 混成を弱くしていくと、連続的に磁気転移を持つ状態に変化するが、この磁気転移をした状態で c-f 混成が存在するかどうかは、EuO の強磁性状態での電子構造との関係から、注目されている。そこで我々は基底状態が反強磁性であるインジウム化セリウムに注目し、圧力を加えることで混成強度を増加させることで反強磁性状態を壊した際の電子構造変化を調べた。その結果、反強磁性状態でも c-f 混成が現れていることを見出した。[雑誌論文⑦, 学会発表②]

(6) 磁性と超伝導の関係が注目されている鉄系超伝導体  $A_xFe_2Se_2$  ( $A = K, Cs$ ) の電子構造を角度分解光電子分光で決定し、超伝導の対称性についての知見を得た。[雑誌論文⑬]

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 60 件)

- ① M. Matsunami, T. Hajiri, H. Miyazaki, M. Kosaka, S. Kimura, "Strongly hybridized electronic structure of  $YbAl_2$ : An angle-resolved photoemission study," *Phys. Rev. B* **87**, 165141 (2013) (5 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165141
- ② S. Kimura, H. Okamura, "Infrared and Terahertz Spectroscopy of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021004 (2013) (28 pages). 査読有  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.021004
- ③ H. Miyazaki, H. Momiyama, T. Hajiri, T. Ito, K. Imura, M. Matsunami, S. Kimura, "Fabrication of single crystalline EuO thin films with SrO buffer layer on  $SrTiO_3$  substrate," *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012047 (2012) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1088/1742-6596/391/1/012047
- ④ V. Guritanu, S. Seiro, J. Sichelschmidt, N. Caroca-Canales, T. Iizuka, S. Kimura, C. Geibel, F. Steglich, "Optical Study of

- Archetypical Valence-Fluctuating Eu-Systems," *Phys. Rev. Lett.* **109**, 247207 (2012) (5 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.247207
- ⑤ T. Hirahara, N. Fukui, T. Shirasawa, M. Yamada, M. Aitani, H. Miyazaki, M. Matsunami, S. Kimura, T. Takahashi, S. Hasegawa, K. Kobayashi, "Atomic and electronic structure of ultrathin Bi(111) films grown on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(111) substrates: Evidence for a strain-induced topological phase transition," *Phys. Rev. Lett.* **109**, 227401 (2012) (5 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.227401
- ⑥ H. Miyazaki, T. Hajiri, T. Ito, S. Kunii, S. Kimura, "Momentum-dependent hybridization gap and dispersive in-gap state of the Kondo semiconductor SmB<sub>6</sub>," *Phys. Rev. B* **86**, 075105 (2012) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.075105
- ⑦ T. Iizuka, T. Mizuno, B. H. Min, Y. S. Kwon, S. Kimura, "Existence of Heavy Fermions in the Antiferromagnetic Phase of CeIn<sub>3</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 043703 (2012) (4 pages). (Papers of Editors' Choice) 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.043703
- ⑧ T. Hajiri, T. Ito, R. Niwa, M. Matsunami, B. H. Min, Y. S. Kwon, S. Kimura, "Three-dimensional electronic structure and interband nesting in the stoichiometric superconductor LiFeAs," *Phys. Rev. B* **85**, 094509 (2012) (6 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.094509
- ⑨ W. Jung, Y. Kim, B. Kim, Y. Koh, Chul Kim, M. Matsunami, S. Kimura, M. Arita, K. Shimada, J. H. Han, J. Kim, B. Cho, C. Kim, "Warping effects in the band and angular-momentum structures of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B* **84**, 245435 (2011) (6 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245435
- ⑩ S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Mori, A. Irizawa, Y. Muro, J. Kajino, T. Takabatake, "Optical study of charge instability in CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> in comparison with CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> and CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>," *Phys. Rev. B* **84**, 165125 (2011) (7 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165125
- ⑪ T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S. Kimura, S. Blugel, S. Hasegawa, "Interfacing 2D and 3D Topological Insulators: Bi(111) Bilayer on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (2011) (5 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.166801
- ⑫ S. Tanaka, M. Matsunami, S. Kimura, "Observation of anomalous peaks in the photoelectron spectra of highly oriented pyrolytic graphite: Folding of the band due to the surface charge density wave transition," *Phys. Rev. B* **84**, 121411(R) (2011) (5 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.121411
- ⑬ Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, Jiangping Hu, M. Matsunami, S. Kimura, D. L. Feng, "Nodeless superconducting gap in A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Cs) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy," *Nat. Mater.* **10**, 273-277 (2011). 査読有  
DOI:10.1038/NMAT2981
- ⑭ S. Kimura, Y. Muro, T. Takabatake, "Anisotropic Electronic Structure of the Kondo Semi-conductor CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> Studied by Optical Con- ductivity," *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033702 (2011) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.033702
- ⑮ S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, A. Irizawa, Y. Muro, T. Takabatake, "Electronic-Structure-Driven Magnetic Ordering in a Kondo Semi- conductor CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>," *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056404 (2011) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.056404
- ⑯ A. Herzog, M. Marutzky, J. Sichelschmidt, F. Steglich, S. Kimura, S. Johnsen, B.B. Iversen, "Strong electron correlations in FeSb<sub>2</sub>: An optical investigation and comparison with RuSb<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B* **82**, 245205 (2010) (7 pages). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245205
- ⑰ T. Iizuka, S. Kimura, A. Herzog, J. Sichelschmidt, J. Ferstl, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, "Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Optical Properties of Heavy Quasi- particles in

YbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>," J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 123703 (2010) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.123703

- ⑱ H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura, "La-doped EuO: A Rare Earth Ferromagnetic Semi-conductor with the Highest Curie Temperature," Appl. Phys. Lett. **96**, 232503 (2010) (3 pages). 査読有  
DOI: 10.1063/1.3416911
- ⑲ H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, K. Terashima, T. Iizuka, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura, "Change of lattice constant due to hybridization effect of a ferromagnetic semiconductor EuO," J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 012124 (2010) (4 pages). 査読有  
DOI: 10.1088/1742-6596/200/1/012124
- ⑳ H. Miyazaki, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Ito, S. Kimura, "Observation of Thickness-Dependent Exchange Interaction in EuO," submitted. 査読有

[学会発表] (計 109 件)

- ① H. Miyazaki, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Ito and S. Kimura, "Thickness-Dependent Exchange Splitting of EuO Ultrathin Films," The 19th International Conference on Magnetism, Busan (Korea), 2012 年 7 月 11 日 (Invited).
- ② S. Kimura, "Existence of Heavy Fermions in the Antiferromagnetic Phase in CeIn<sub>3</sub>," Low Energy Electrodynamics in Solids 2012, Napa (USA), 2012 年 7 月 12 日 (Invited).
- ③ H. Miyazaki, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Ito and S. Kimura, "Thickness-Dependent Electronic Structure of EuO Ultrathin Films," International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2011, Cambridge (UK), 2011 年 8 月 30 日.

[図書] (計 3 件)

- ① 木村真一, 「固体中の電子は人間社会と同じ?」, 講談社ブルーバックス「放射光が解き明かす脅威のナノ世界」, 2011.  
ISBN-10: 4062577372

[その他]

ホームページ等

<http://www.uvsor.ims.ac.jp/staff/skimura/indexj.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木村 真一 (KIMURA SHIN-ICHI)  
分子科学研究所・極端紫外光研究施設・  
准教授  
研究者番号: 10252800

### (2) 研究分担者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI HIDETOSHI)  
名古屋工業大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 10548960

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号: