

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H02770

研究課題名(和文) 反転対称性の破れた磁性半導体(Ge,Mn)Teにおける強磁性と電気磁気交差相関

研究課題名(英文) Ferromagnetism and magnetoelectric cross-correlation in magnetic semiconductor (Ge,Mn)Te with broken inversion symmetry

研究代表者

田口 康二郎 (Taguchi, Yasujiro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・グループディレクター

研究者番号：70301132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：反転対称性の破れた極性半導体GeTeにドーピングすることにより、強磁性、超伝導、トポロジカル転移などを誘起し、その発現機構を探索した。Mnドーピングにより誘起された強磁性相は、200Kを超えることに成功した。また、反転対称性を破った構造に、多くのMnイオンをドーピングすることによって、高い強磁性温度を得られることが分かった。

また、Inドーピングにより、金属-半導体-超伝導転移を誘起することに成功した。構造が反転対称性のない菱面体晶から立方晶に変わるIn濃度でキャリアの符号が変化し、電子キャリアの領域で超伝導が発現し、Inの価数が3価から1価に変化していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性半導体の強磁性転移温度を増大するための戦略あるいは物質合成指針を提唱することに成功した。これによって、より高い転移温度の磁性半導体が開発され、スピントロニクスに応用されることによって、より低消費電力での革新的なエレクトロニクスの実現に資する可能性がある。

また、単純な2元系の超伝導体において価数スキップが生じて、超伝導転移温度の増大と関係している可能性を示した。これによって、高い超伝導転移温度を有する物質の設計・開発に資する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We have investigated ferromagnetism and superconductivity induced by doping various ions into GeTe with broken inversion symmetry. We succeeded in obtaining a ferromagnetic transition temperature higher than 200 K by doping Mn. In addition, high transition temperatures can be obtained by doping as many Mn ions as possible while keeping rhombohedral structure. We also succeeded in inducing metal-semiconductor-superconductor transition by doping In into GeTe. It turned out that carrier type changes at a critical In concentration where the structure changes from rhombohedral to cubic, the superconductivity emerges in the region of electron-type carrier, and the valence state of In changes from 3+ to 1+.

研究分野：物性物理

キーワード：強磁性 超伝導 トポロジカル転移

1. 研究開始当初の背景

本研究の開始当初、マルチフェロイクスを始めとして、対称性の破れによって生じる現象が広く注目を集めていた。また、そこでは、電気分極と磁化の結合に関連して、電気磁気効果、より具体的には磁場による分極制御、電場による磁化制御など、様々な興味深い交差相関物性が盛んに研究されていた。これらは、固体中における電氣的自由度と磁氣的自由度の織り成す多彩な物性という基礎学理的な観点のみならず、電場で磁氣的情報を制御することによって消費電力を極限まで抑えた将来の革新的電子デバイスへの応用の観点からも、大きな興味を持たれていた。一方、より応用を見据えた研究分野であるスピントロニクスの領域においても、(Ga,Mn)As等の磁性半導体などを中心に、電場による磁化制御の研究が盛んに行われていたが、実用化を目指す上では、強磁性転移温度が室温よりも低く、室温で使える材料が存在しないことが大きな問題となっていた。また、反転対称性の破れた物質における超伝導は、スピン-重項状態と三重項状態が混じることから、通常の単純なBCS超伝導とは異なる振る舞いが期待され、そのような物質の開発に興味を持たれていた。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、反転対称性の破れたGeTeに着目し、様々な元素をドーピングすることによって、様々な物質機能を誘起することを主な目的として設定した。特に、磁氣的イオンをドーピングすることによって、磁性半導体における強磁性転移温度の最高値を達成することを目指した。また、単結晶試料を得ることができれば、電流誘起磁化反転や、非相反電気伝導現象の観測等を行うことを目指した。さらに、GeTeに様々な元素をドーピングすることにより、超伝導や、トポロジカル転移などの興味ある現象の観測を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

MnドーピングしたGeTe試料は、封管中で合成した。Inドーピングした試料は、常圧では正方晶の構造になってしまうため、高圧合成法を用いて立方晶試料を合成した。粉末X線回折およびSEM-EDXによる組成分析によって得られた試料が(マクロなスケールでは)均一な組成の単相試料であることを確認した。電気抵抗、磁化、比熱の測定を行って、強磁性転移温度、超伝導転移温度、状態密度等の物理量を得た。精密構造解析用の粉末X線回折データは、SPRING-8のビームラインBL44B2で行った。

4. 研究成果

(1) (Ge,Mn)Te系における強磁性

本研究の開始前に、我々は、(Ge,Mn)Teにおいては試料合成時の冷却過程に依存して、系の強磁性転移温度が二通りの値をとることを見出していた[1]。すなわち、高温からクエンチした場合は、転移温度は低く、徐冷した場合はクエンチの場合に比して高くなることが明らかになっていた。本研究では、強磁性転移温度の更なる増大のため、試料合成後のアニール条件の最適化を行った。高温でのX線回折の結果から、500 K程度の温度でMn原子の再配列が起こりやすいことが判明したので、この温度で長時間のアニーリングを行った。その結果、強磁性転移温度が200 Kを超えることに成功した。これは、磁性半導体として最も盛んに研究されてきた(Ga,Mn)As系の転移温度を超えるものである。さらに、徐冷した試料およびアニール処理した試料で、SPRING-8のビームラインBL44B2を使って粉末X線回折を行い、Mn濃度が低く菱面体歪の大きい相R1、およびMn濃度が高く菱面体歪が小さい相R2、の存在を仮定して、リートベルト解析を行った。その結果、徐冷またはアニール処理により、高温状態におかれた時間が長い試料ほど、Mn濃度の高いR2相の割合が大きく、高い強磁性転移温度を示すことが明らかになった。このことは、2016年に報告したMn不均一分布の透過電子顕微鏡による観察結果[1]と合致している。また、Mn濃度の高い立方晶が現れ始めると、強磁性転移温度は減少することが明らかになった。このことは、菱面体歪を保ったまま、できるだけ多くのMnイオンを導入することにより、高い強磁性温度を得ることができるということを示している。これは、今後の希薄磁性半導体開発を行う上で、物質設計の指針となることが期待される。これらの結果をまとめて、論文[2]に発表した。一方で、極性構造と強磁性の両者によって生じる交差応答については、当初得られると想定していた単結晶試料の作製に努めたが不可能であったため、検討を進めることができなかった。

(2) $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ における金属 - 絶縁体 超伝導転移

母物質の GeTe は Ge の欠損によってホール型のキャリアが存在しており、室温から低温に至るで金属的な電気抵抗率の温度依存性を示すことが知られている。我々は、本研究において、 In ドーピングを行うことによって生じる振る舞いを詳細に調べた。まず $x = 0$ の縮退半導体から 12% 程度のドーピングによって、絶縁体へと変化し、さらに In をドーピングすることによって、再び金属相が現れ、低温で超伝導が生じることが明らかになった。また、この絶縁体化が起こるドーピング量 1.2% 付近を境に、キャリアの型はホールから電子に変化し、また、低温での結晶構造は、極性のある菱面体晶から極性のない立方晶に変わることも明らかになった。1.2% 以下では、 In ドーピングによって単位格子の体積は減少するが、それ以上では逆に増大する。

さらに、超伝導状態の比熱測定を行ったところ、臨界ドーピング量を超えると状態密度が出現し、単調に増大することが分かった。超伝導転移温度の振る舞いは、 InTe の極近傍でのみ、急激に増大することが明らかになった。さらに、価電子帯と、内殻電子の光電子分光測定を行ったところ、フェルミレベルのシフトは、ホール効果測定から予想されるものと同様に、最初は電子ドーピングでホール濃度が減少し、臨界ドーピング 1.2% を超えると電子濃度が増大する振る舞いとなった。また、内殻のスペクトルからは、 In ドーピング量が 1.2% を超えて超伝導が発現する領域で、 In の価数が、3 価から、1 価へと徐々にクロスオーバーし、中間領域では、両者は共存していることが明らかになった。このことは、この系の超伝導に価数スキップが関係している可能性を示唆しており、今後の更なる研究が必要である。これらの結果をまとめて、論文[3] に発表した。

さらに、一連の $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 試料に対して、遠赤外から紫外に至る広いエネルギー範囲の光反射スペクトルの測定を行った。上述の縮退半導体 - 絶縁体 - 超伝導転移に対応する反射率スペクトル、および光学伝導度スペクトルの変化が観測された。また、 In^{3+} から In^+ への価数スキップを伴う価数変化に対応するスペクトルの変化も明瞭に観測され、更なる実験的な確証を得た形である。詳細なデータ解析を行って、論文にまとめる [4]。

InTe の近傍で T_c が増大する振る舞いについて、 In 欠損のある In_yTe 試料を作製してより詳細な測定を行った。電子比熱係数の測定から、状態密度や、電子格子相互作用の強さを、 In 濃度の関数として決定し、第一原理計算と比較した。その結果、 InTe の近傍での超伝導転移温度の増大は、状態密度の増大によるものではなく、主に電子格子相互作用が増大していることに依っていることが分かった[5]。この電子格子相互作用の増大が、単に格子定数の変化によるものか、あるいは、価数スキップ現象と関連しているかどうかを結論するには、今後の詳細な研究が必要である。

(3) $(\text{Ge}, \text{Sb}, \text{In})\text{Te}$ におけるトポロジカル転移

トポロジカル結晶絶縁体として知られている SnTe の混晶系を作製し、どの組成でトポロジカル転移が生じているかを状態密度の組成依存性の測定を通して調べた。その結果、 Sn 濃度が 70% 付近で、状態密度が増大する振る舞いが観測され、第一原理計算が予測するトポロジカル転移がその組成で生じているものと推定された。一方で、トポロジカル相に特徴的な高い移動度については、多結晶試料を用いていることによって本来の値を得ることができず、移動度の測定からはトポロジカル転移を明確に捉えることはできなかった。

[1] M. Kriener, T. Nakajima, Y. Kaneko, A. Kikkawa, X.Z.Yu, N. Endo, K. Kato, M. Takata, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Taguchi, *Sci. Rep.* 6, 25748 (2016).

[2] M. Kriener, T. Nakajima, Y. Kaneko, A. Kikkawa, D. Hashizume, K. Kato, M. Takata, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Taguchi, *Phys. Rev. B* 95, 224418 (2017).

[3] M. Kriener, M. Sakano, M. Kamitani, M.S.Bahramy, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Ishizaka, Y. Tokura, and Y. Taguchi, *Phys. Rev. Lett.* 124, 047002 (2020).

[4] V. Kocsis, M. Kriener, N. Ogawa, M.S.Bahramy, Y. Tokura, and Y. Taguchi, in preparation.

[5] M. Kriener, M.S.Bahramy, Y. Tokura, and Y. Taguchi, in preparation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Kriener, M. Sakano, M. Kamitani, M. S. Bahramy, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Ishizaka, Y. Tokura, and Y. Taguchi	4. 巻 124
2. 論文標題 Evolution of electronic states and emergence of superconductivity in the polar semiconductor GeTe by doping valence-skipping In	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 047002-1/6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.124.047002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kriener M., Nakajima T., Kaneko Y., Kikkawa A., Hashizume D., Kato K., Takata M., Arima T., Tokura Y., Taguchi Y.	4. 巻 95
2. 論文標題 Enhanced ferromagnetic transition temperature induced by a microscopic structural rearrangement in the diluted magnetic semiconductor Ge _{1-x} MnxTe	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.95.224418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Markus Kriener、坂野昌人、石坂香子、田口康二郎、十倉好紀
2. 発表標題 Band-filling-controlled superconductor-insulator-superconductor transition in doped GeTe
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Markus Kriener、上谷学、田口康二郎、十倉好紀
2. 発表標題 Superconductivity in InTe revisited
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kriener
2. 発表標題 Enhanced superconductivity in the polar semiconductor GeTe induced by doping
3. 学会等名 72nd Autumn Meeting of the Physical Society of Japan
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	クリーナー マルクス (Kriener Markus) (60447919)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------