

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360013

研究課題名(和文) 磁気円二色性分光法による強磁性半導体の電子構造の解明

研究課題名(英文) Investigation of electronic structure of
ferromagnetic semiconductors by magnetic circular
dichroism spectroscopy

研究代表者

安藤 功児 (ANDO KOJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・副研究部門長

研究者番号：90356395

研究成果の概要(和文)：多様な磁性半導体薄膜を合成し、その MCD スペクトルおよび光吸収スペクトルの系統的な測定から、磁性半導体の特異な電子状態の解明を行った。その結果、従来良く理解されていると考えられてきた II-VI 族磁性半導体において異常な Zeeman 分裂の存在を明らかにするとともに、これら II-VI 族磁性半導体と強磁性半導体 (Ga, Mn)As の比較検討から、(Ga, Mn)As が本質的に不均質な物質であること、そしてそのバンド構造は大きな Zeeman 分裂を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Characteristic electronic structures of a variety of magnetic semiconductors were studied by a systematic characterization of their films by using MCD and optical absorption spectroscopy. We found anomalous Zeeman splitting in II-VI magnetic semiconductors that have been considered to be well understood. We also found that (Ga, Mn)As is an intrinsically inhomogeneous material that shows large Zeeman splitting.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総 計	8,400,000	2,520,000	10,920,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：スピントロニクス、強磁性半導体、磁気円二色性分光、電子構造

1. 研究開始当初の背景

半導体と磁性体の双方の性質を持つ磁性半導体は、次世代のエレクトロニクスを支える新材料として大きな期待を集めている物質である。特に、1996年に東北大学の犬野によってキュリー温度が 110 K と低温ながらも強磁性を示す (Ga, Mn)As が発見されてからは、強磁性半導体の研究が世界的な大ブームとなった。これらの磁性半導体を有益な電子デバイスへの結びつけるためには、その電子状態を正しく理解することが不可

欠である。しかしながら、(Ga, Mn)As の発見以来 10 年以上を経過した本研究開始時点においてさえ、磁性半導体の電子構造に関する理解は大混乱状態にあった。一つには、(Ga, Mn)As の発見を契機として、主に酸化物系の室温強磁性半導体の発見が続々と報じられフィーバー状態になったことがある。本研究代表者は、これらの「発見」の殆どすべてが、稚拙な実験技術による、なんら根拠を持たない誤った主張であることを指摘するとともに、明確な根拠を持って強磁性半導

体といえる物質は(Ga, Mn)As、(In, Mn)As および(Zn, Cr)Teの3物質に過ぎないことを示してきた(Ando, Science 312, 1883 (2006))。しかしながら、これら3つの強磁性半導体においてすら、電子構造は不明のままであった。

本研究開始時点で、最も広く信じられていた強磁性半導体の電子状態に関するモデル(VB-holeモデル)では、フェルミレベル(E_F)が価電子帯(VB)深くに位置し、それによる大量のpホールがMn-dスピンとのp-d交換相互作用を介して強磁性的秩序を発現させるとしている(Dietl et al., Science 287, 1019 (2000))。しかしこのモデルの正当性の証明に不可欠なp-d交換相互作用の性格や E_F の位置などに関する実験的事実は確認されていない。これが室温強磁性半導体「発見」を報告する論文の大洪水を招いた元凶である。

本研究代表者は、磁性半導体の電子状態を探る最も強力な評価手法は磁気円二色性(MCD)分光法であると主張してきた。p-d交換相互作用が引き起こすバンドのスピンの分極は、光吸収の選択則を介して左右円偏光に対する光吸収の違い(MCD)として検出されるからである。実際、我々は(Ga, Mn)AsにMCD分光法を世界で初めて適用し、この物質が真性の強磁性半導体であることの完全な証明に成功した(Ando et al., J. Appl. Phys. 83, 6548 (1998))。MCDスペクトルの形状は、物質の電子状態に関する豊富な情報を含んでいる。そのため、本研究代表者のこの論文を契機として、MCDスペクトル形状の解釈に関する報告がなされるようになった。その過程で明らかになったのは、(Ga, Mn)AsのMCDスペクトル形状が大きな異常性を有していることである。その解釈は、この物質の電子状態の理解に直結しているため、VB-holeモデルの正当性を示すとする立場や、反強磁性的と期待されるp-d交換相互作用は実際には強磁性的であるとの立場など多様な見解が報告がされていた。これらの議論はすべて、MCDがバンド間遷移(VB→CB)から発生していることを当然の前提としていた。

本研究代表者は、MCD分光の専門家としての経験から、このような前提に留まっては、観測された異常なMCDは説明不可能であると考えていた。そして、2008年に(Ga, Mn)AsのMCDスペクトル形状の異常は、バンドギャップよりも低エネルギー側に強いMCD信号があり、その影響で異常な形状が現れるという全く新しい解釈を提案した(Ando et al., Phys. Rev. Lett. 100, 067204 (2008))。この結果は、従来広く信じられていたのとはまったく異なり(Ga, Mn)AsのVBには殆どホールが入っていないことと、バンドギャップ内の不純物準位がこの物質の強磁性の発現に本質的な寄与をしていることを強く示唆していた。

すなわち磁性半導体の電子状態に関する解釈は、再び振り出しに戻ったのである。

2. 研究の目的

以上のような従来の経緯を踏まえて、本研究では、(Ga, Mn)Asなどの各種磁性半導体のMCDスペクトル形状のより詳細な検討、特に、その異常性を系統的に明らかにすることにより、磁性半導体の特異な電子状態を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(Ga, Mn)As、(Zn, Cr)Te、(Cd, Mn)Te、(Cd, Cr)Te、(Cd, Fe)Te、(Cd, Co)Te、(Zn, Mn)Te、(Zn, Co)Te、(Zn, Ni)Te、(Zn, Fe)Teなどの多様な磁性半導体の薄膜を合成し、そのMCDスペクトルおよび光吸収スペクトルの系統的な測定から、磁性半導体の特異な電子状態を解明することとした。

解析の基本となる式は

$$MCD = -\frac{45}{\pi} \Delta E \frac{dk(E)}{dE} L \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\Delta E = -g_{\text{eff}} \mu_B H \quad (\text{Eq. 2})$$

である。ここで、 ΔE はゼーマン分裂エネルギー、 k は光吸収係数、 L は試料の厚み、 E は光のエネルギー、 g_{eff} は等価g因子、 μ_B はボーア磁子、 H は外部磁場である。

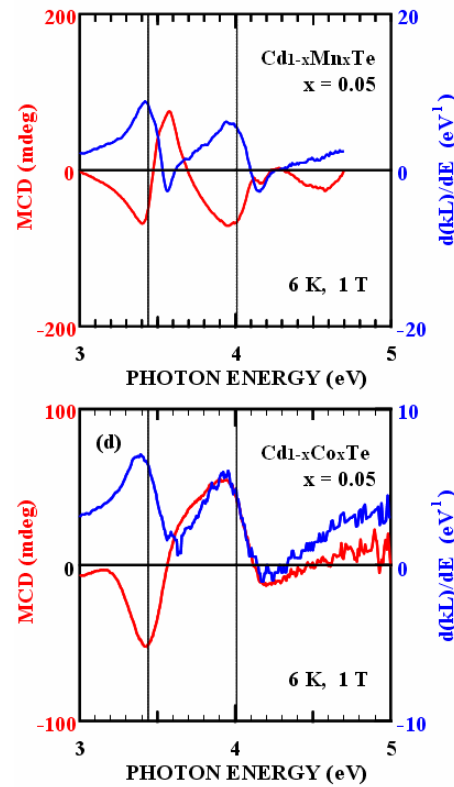
4. 研究成果

磁性半導体のMCDスペクトルの解釈法は確立されていない。そのため、依然として奇妙な解釈が一流論文誌に掲載される状態が続いている。たとえば、Notre Dame大学のグループは、2008年の本研究代表者の論文におけるMCDスペクトル形状の解釈に反論(Dobrowolska et al., Phys. Rev. Lett. 102, 069701 (2009))するとともに、(Ga, Mn)AsのMCDスペクトル形状を議論し、この物質中ではp-d交換相互作用はまったく働いていないとの奇妙奇天烈な主張(Chakarvorty et al., Appl. Phys. Lett. 91, 171118 (2007))を行った。本研究代表者は、彼らのMCDスペクトル解釈法の初歩的な間違いを指摘して、その解釈を完全に否定した(Ando et al., Phys. Rev. Lett., 102, 069702 (2009); Ando, Appl. Phys. Lett., 94, 156101 (2009))。その後、彼らは、このテーマの研究を中止した模様である。この論争を通じて、如何に磁性半導体のMCDスペクトル解釈の手法が未確立であるかを改めて強く感じたため、磁性半導体の

MCD スペクトルの異常性を系統的に調べて発表していくこととした。

そのため、電子状態が比較的理解されていると考えられている II-VI 族磁性半導体の L 点の光学遷移における MCD スペクトルの形状を系統的に調べた。使用した試料は、 $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM= Cr, Mn, Fe, Co) および $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) である。

図 1 に結果の一例を示す。赤線の曲線が MCD スペクトルで、青線の曲線は別途測定した光吸収係数スペクトルの微分である。図中の縦線は、L 点における二つの光学遷移 (E_1 と $E_1+\Delta_1$) の光エネルギー位置を示す。MCD スペクトルと光吸収係数微分スペクトルは対応する光学遷移エネルギー付近において構造を持つこと、そして式 1 が示すように、MCD スペクトルの形状と光吸収微分スペクトルの形状は良く対応していることがわかる。ただし、(Cd, Mn)Te においては、MCD スペクトルと光吸収微分スペクトルの符号は、 E_1 においても $E_1+\Delta_1$ においても逆符号であるが、(Cd, Co)Te においては、 $E_1+\Delta_1$ では同符号に変わっていることが分かる。



【図 1】 (Cd, Mn)Te および (Cd, Co)Te の MCD と光吸収係数微分の光エネルギー依存性

図 2 は式 1 と式 2 を用いて評価した等価 g 因子 g_{eff} の値の、遷移金属 (+2 価) の種類によ

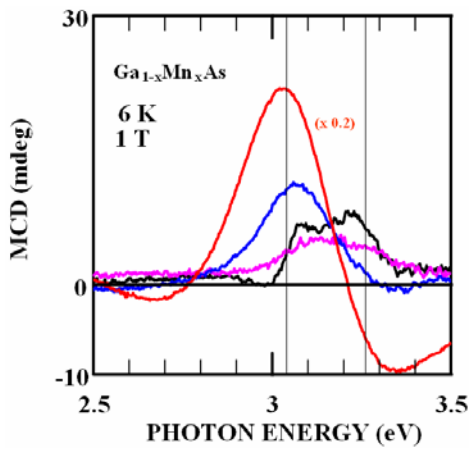
る変化を示したものである。正の値をピンクで、負の値をブルーで示している。

	E_1	$E_1+\Delta_1$		E_1	$E_1+\Delta_1$
(Cd,Cr)Te	45	-26	$3d^4$	(Zn,Cr)Te	2.7 -2.8
(Cd,Mn)Te	-7.2	-8.5	$3d^5$	(Zn,Mn)Te	3.2 -15
(Cd,Fe)Te	-13	18	$3d^6$	(Zn,Fe)Te	-12 14
(Cd,Co)Te	-14	12	$3d^7$	(Zn,Co)Te	-14 18
			$3d^8$	(Zn,Ni)Te	-0.9 2.8

【図 2】 磁性半導体における等価 g 因子の遷移金属イオン依存性

II-VI 族磁性半導体における p-d 交換相互作用に関するこれまでの理解では、p-d 交換相互作用の符号は遷移金属イオンの d 電子の数に依存し、等価 g 因子の符号は、d 電子数が 4 個以下では E_1 で正、 $E_1+\Delta_1$ では負であるが、d 電子数が 5 個以上になると逆転して E_1 で負、 $E_1+\Delta_1$ では正となるものと考えられていた。しかし、図 2 において赤い楕円で囲った遷移においては、明らかに期待と異なる符号を示すことが明らかになった。とくに、この異常が、磁性半導体の代表的物質として知られる Mn 系の (Cd, Mn)Te および (Zn, Mn)Te でおきていることは驚きであった。これは我々がその電子状態をよく理解していると広く信じられていた II-VI 族磁性半導体においても、いまだ正しい理解がされていないことを示す重要な結論である。この報告に対しては多くの関心が寄せられており、今後の理論的な解析が期待される。

本研究で得られた以上の知見を用いて、強磁性半導体の MCD スペクトルの解析を行った。



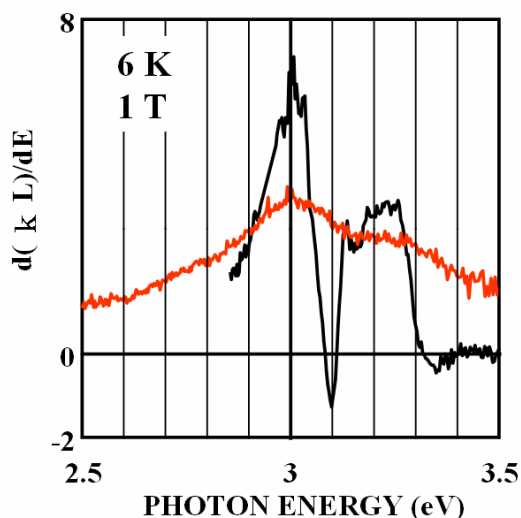
【図 3】 (Ga, Mn)As の MCD スペクトルの Mn 濃度依存性。GaAs (黒線) から、(Ga, Mn)As $x=0.036$ (赤線) まで Mn 濃度増加とともに、MCD ピークは低エネルギー側に移動。(Ga, Mn)As $x=0.036$ は強磁性を示し MCD 信号

が大きいいため、縦軸のスケールを5倍変えている。

図3はMn濃度による(Ga, Mn)AsのMCDスペクトルの変化を示している。GaAsへのMnドーピングにより、MCDスペクトル強度は増大するが、それとともに注目すべきはブロードニングを起こしながら低エネルギー側にシフトすることである。一方、図4はGaAsと(Ga, Mn)Asの光吸収係数微分スペクトルの変化を示している。ここでもブロードニングは顕著であるが、ピーク位置のエネルギーシフトは観測されない。すなわち、式1で示すような、MCDスペクトルと光吸収係数微分スペクトルの間の対応関係が、(Ga, Mn)Asでは崩れていることが分かる。これはII-VI族の磁性半導体では見られない特異な現象である。

式1は、対象とする物質が均質な物質であることを前提として導かれた式である。すなわち、(Ga, Mn)Asにおいて式1が成り立たなくなっているということは、(Ga, Mn)Asが均質な物質ではないことを示唆している。MCD信号は、磁性に依存して変化するバンド構造を検出するため、試料中の磁性半導体的部分のみの性質を反映する。一方の光吸収スペクトルは磁性の有無に依存せず、試料全体の性質を反映している。

(Ga, Mn)Asが均質な物質ではないということは、最近多くのグループが主張し始め、論争になっている(例えばRichardella et al., Science 327, 665(2010))。本研究の結果は、電子構造を直接的に反映したMCD分光により、その主張を裏付けるものである。



【図4】 GaAs(黒線)と
(Ga, Mn)As $x=0.036$ (赤線)の
光吸収係数微分スペクトル。

一方、図3に見られる大きなMCD信号の出現は、(Ga, Mn)AsのL点のバンドが大きく

Zeeman分裂をしていることを示している。上記のように、(Ga, Mn)Asは均質物質でないことが判明したため、式1を用いてZeeman分裂の大きさを正確に求めることは難しいが、それでもおよそその大きさは推定可能と考えられる。この観点から評価した(Ga, Mn)As $x=0.036$ のL点におけるZeemann分裂の大きさは、およそ6 Kにおいて3 meV(常磁性半導体換算で $g_{\text{eff}}=50$)と評価された。

バンドギャップ付近の Γ 点におけるZeeman分裂の値を直接評価することは、本研究代表者が2008年のPhys. Rev. Lett. 論文において明らかにしたように、不純物バンドの寄与があるために困難である。しかしながら、L点と Γ 点の電子状態は独立なものではなく相互に関連している。理論的には、 Γ 点のZeeman分裂はL点に比べ2倍程度の大きさがあるとされている。実験的にはII-VI族磁性半導体において約1.6倍の大きさの差があるとされている。これらを考慮すると、

(Ga, Mn)Asの Γ 点におけるZeeman分裂は、6~50 meVとかなり大きな値を持つことが分かる。

最近、(Ga, Mn)Asの電子状態に関する研究が進み多様な報告がされるようになった。このなかで、本研究代表者が主張した不純物準位の重要性を支持する報告が増えているが、まだ最終決着には至らない。この観点から特に興味を引く論文は、最近出版されたOhyaらによるものである(Ohya et al. Nature Physics, 7, 342 (2011))。彼らは(Ga, Mn)Asベースの共鳴トンネルダイオードの電子共鳴準位の解析から、(Ga, Mn)Asのフェルミ準位が価電子帯中ではなく、バンドギャップ中にあることを示している。一方で、彼らの測定によれば、 Γ 点の電子状態はまったくZeeman分裂しないと結論されている。この後者の結論は、本研究が示した明確なZeeman分裂の存在と矛盾している。われわれは、(Ga, Mn)Asは本質的に不均質な物質であり、彼らが観測した Γ 点はMnイオンを含まない部分であろうと見ている。

このように、いまだに激しい論争が続く(Ga, Mn)Asの電子状態であるが、本研究により、この物質における本質的な不均質性と大きなZeeman分裂の存在という、解明にとって重要な知見を得ることができた。

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3件)

① Ando, H. Saito, and V. Zayets,

"Anomalous Zeeman splittings of II-VI diluted magnetic semiconductors at L-critical points", Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.109, 2011, pp. 07C304-1~3.

② K. Ando, "Comment on "Common origin of ferromagnetism and band edge Zeeman splitting in (Ga,Mn)As at low Mn concentrations" Appl. Phys. Lett. 91, 171118 (2007)", Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 94, 2009, pp.156101-1~2.

③ K. Ando, "Reply: Comment on "'Origin of the Anomalous Magnetic Circular Dichroism Spectral Shape in Ferromagnetic $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$: Impurity Bands inside the Band Gap'"", Physical Review Letters, 査読有, Vol. 102, 2009, p. 069702.

[学会発表] (計5件)

① K. Ando, H. Saito, and V. Zayets, "Anomalous Zeeman splittings of II-VI diluted magnetic semiconductors at L-critical points", 55th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, 2010年11月17日、米国アトランタ市.

② K. Ando, H. Saito, and V. Zayets, "MCD spectra of diluted magnetic semiconductors at L-critical points", The 6th International Conference on the Physics and Applications of Spin Related Phenomena in Semiconductors, 2010年8月2日、東京.

③ K. Ando, "Spintronics and Semiconductors", 2009 WPI-AIMR Annual Workshop, 招待講演, 2009年3月4日、宮城蔵王.

④ 安藤功児, 「MCD分光法で探る強磁性半導体の電子構造」、日本磁気学会第161研究会、依頼講演、2008年7月14日、東京.

⑤ K. Ando, "Magneto-optical study of ferromagnetic semiconductors", Moscow International Symposium on Magnetism 2008 (MISM2008), 招待講演, 2008年6月21日、モスクワ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 功児 (ANDO KOJI)

(独) 産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門副研究部門長

研究者番号: 90356395