

強磁性半導体の 特異な伝導特性

Anomalous Electric Resistivity of Ferromagnetic Semiconductor
Key-words : First-principles calculation, Korringa-kohn-rostoker green's function method, Coherent potential approximation, Kubo-greenwood formula

新屋 ひかり

Hikari SHINYA (The University of Tokyo)

1. はじめに

強磁性半導体はその名のとおりに強磁性体と半導体両方の性質を兼ね備えた材料で、スピントランジスタの電極や磁気抵抗ランダムアクセスメモリデバイスといった次世代のスピントロニクスデバイスへの応用が期待されており、世界的に広く研究が行われている^{1)~5)}。強磁性半導体として有名なものとしては、(Ga, Mn)As や (In, Mn)As といった Mn ベースの強磁性半導体が挙げられるが、これらはキュリー温度が室温よりも低かったため実用化には結びつかなかった^{6)~10)}。一方、(Zn, Cr)Te は高いキュリー温度を示したことにより脚光を浴びたが、今度は電気抵抗率がデバイス化に対しては高すぎた¹¹⁾。デバイスへの応用を見据えると、磁性のみならず有限温度における電気伝導特性を同時に最適化できる強磁性半導体を探さなければならない。

強磁性半導体は通常分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて母体となる半導体に磁性不純物を添加することで作製される。コストや装置汚染等の問題を考えると、広範な物質探索範囲をくまなく調べるためには理論主導の材料設計が有用である^{12)~14)}。実際に第一原理計算を利用した強磁性半導体の探索は古くから行われてきた。しかし、それらは最適化すべき物性のうち磁性のみを重視した研究ばかりであった。第一原理計算を用いても一方の物性である有限温度における電気伝導特性を予測するためには、温度効果の考慮と電気伝導特性の計算という2つの課題を克服しなければならない。これまで筆者らは、Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法^{15),16)}に基づく第一原理計算手法を開発し、これらの課題の解決に取り組んできた。ホイスラー合金 Co_2MnSi に適用した例^{21),22)} では、格子振動やスピンのゆらぎが引き起

こす温度効果をコヒーレントポテンシャル近似 (CPA)^{17),18)} によって取り込み、Kubo-Greenwood 公式^{19),20)} を利用することで電気伝導率の温度特性の再現に成功している。

本稿ではこの新規第一原理計算手法を強磁性半導体である (Ga, Mn)As に適用した研究²³⁾ を紹介する。(Ga, Mn)As は実験・理論の観点から多数の研究が行われてきた物質である。最近の研究では、単層でのスピン軌道トルク (SOT) スイッチング^{24),25)} や量子井戸の量子化サイズ効果を使用した磁気異方性の対称性の変調²⁶⁾ といった新しい現象が確認されている。このような機能はスピントロニクス分野においてデバイス性能の向上や消費電力の削減に有用であると考えられている。さらに、(Ga, Mn)As は量子コンピュータの実現に不可欠な極低温相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) の材料への応用の可能性も考えられる。これまで (Ga, Mn)As では、キュリー温度が低いことが実用化の妨げとなっていたが、極低温で動作する CMOS の場合ではこの問題が解消されるので、強磁性半導体としての性能が十分に発揮されると期待できる。このような流れを受けて (Ga, Mn)As は再び世界的な注目を集めているが、その物理的な特性に関しては依然謎が残っている。その一つが電気抵抗率の温度依存性である。(Ga, Mn)As では電気抵抗率がキュリー温度以下では温度に対して増加し、キュリー温度以上では減少するふるまいを示す^{27)~31)}。これは強磁性-常磁性転移に起因すると考えられているが、他の強磁性半導体と比べても特異なふるまいである。本稿では前述の第一原理計算手法を駆使して、(Ga, Mn)As の電子状態や格子欠陥、磁気的特性がどのように特異なふるまいに関与しているのかを議論する。

2. 計算手法

第一原理計算手法には KKR グリーン関数法^{15),16)} に基づいた計算パッケージである AkaiKKR³²⁾ を用いた。今回は Mn が6%添加された場合を仮定するが、この濃度では単に Ga サイトに置換した Mn_{Ga} 以外にもアンチサイト欠陥 As_{Ga} や格子間欠陥の四面体位置: $\text{Mn}_i(\text{T})$, 八面体位置: $\text{Mn}_i(\text{O})$ が同時ドーピングされていることが報告されている³³⁾。このような格子欠陥は電子散乱 (電子-不純物散乱) を引き起こし、残留抵抗の大きな要因となるので計算に取り入れる必要がある。本計算では CPA^{17),18)} を利用して電子-不純物散乱を取り扱う。CPA は多重散乱の効果を有効媒質ポテンシャルに置き換えることで配置不規則性を精度良く表現できる手法である。

目的とする有限温度における電気伝導特性を計算するために、まずは温度の効果を第一原理計算に取り入れることを考える。温度の上昇によって原子の位置は平衡位置から動的に変位するが、結晶中の電子はこの原子位置の乱れにより散乱される（電子-フォノン散乱）。また、磁性を持つ物質の場合は磁気モーメントも温度によって向きが揺らぐので、電子散乱を引き起こす要因となる（電子-マグノン散乱）。これらの温度効果（図1参照）による電子散乱はCPAによって取り扱うことが可能である。電子-フォノン散乱の場合は、温度の上昇に伴い平衡位置から微小変位した原子をCPAにおける不純物とみなすことで適用することができる。一方、電子-マグノン散乱の効果を取り入れるには磁気モーメントがサイトによってさまざまな方向を向いている無秩序な状態を扱う必要があるが、このような磁気状態を直接計算することは困難である。そこで無秩序な磁気状態を、秩序状態である上向き（モーメントを持つ原子と下向きのモーメントを持つ原子が不規則に混ざっている状態（2元不規則合金）とみなすことで、CPAを適用できるようになる。このような考え方を不規則局所モーメント（local moment disorder: LMD）モデル³⁴と呼ぶ。

次に、電気抵抗率を計算することを考える。電気伝導は励起状態に関する物性なので、基底状態を扱う第一原理計算の枠組みでは本来取り扱うことができない量である。線形応答理論を用いると励起状態を基底状態に関する期待値により記述することができるので、電気伝導特性も計算可能となる。この際、前述のCPAにより考慮した電子-不純物散乱の効果や、電子-フォノン散乱と電子-マグノン散乱による温度効果を統一的に取り入れることが可能であるので、非経験的にかつ定量的に電気伝導特性の算出を行うことができる。電気伝導率はKubo-Greenwood公式^{19,20}に従い算出する。理論的な詳細は原著論文²³に記載されているので、そちらを参照のこと。

3. 結果

図2は（Ga, Mn）Asにおける電気抵抗率の温度依存性の計算結果である。温度効果として、丸（赤）が電子-フォノン散乱のみ、四角（青）が電子-マグノン散乱のみ、星印（緑）は電子-フォノン散乱と電子-マグノン散乱を同時に考慮した場合の結果である。図中の縦破線はキュリー温度を示している。特筆すべきは電子-フォノン散乱と電子-マグノン散乱を両方取り入れた場合に、実験と同様にキュリー温度を境に金属的なふるまいから半導体的なふるまいへと切り替わることである。キュリー温度以下では主に電子-マグノン散乱により電気抵抗率は上昇し、キュリー温度以上では電子-フォノン散乱によって減少していると考えられる。なお、本研究と同じMn濃度における実験では、電気抵抗率は $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 程度の値を示す（試料の品質によって異なる）²⁷⁻³¹ので、この結果は定量的にも妥当な値であると考えられる。

このようなふるまいの原因を探るため、結晶中の不純物が電気伝導に与える影響を議論する。図3は（Ga, Mn）As中にさまざまな不純物を同時ドーピングした際の電気抵抗率の温度依存性の計算結果で、(a)単純な（Ga, Mn）Asの場合、(b)As_{Ga}を同時ドーピングした場合、(c)Mn_iを同時ドーピングした場合、(d)As_{Ga}とMn_iの両方を同時ドーピングした場合（図2と同じ結果）である。見やすさのために電子-フォノン散乱（赤い丸）と電子-マグノン散乱（青い四角）からの寄与のみを表示している。結果を比較すると、電気抵抗率は添加された不純物の種類によって全く異なる挙動を示すことが見て取れる。特に変化が大きい電子-マグノン散乱の寄与に着目すると、(a)や(b)の場合、温度が上昇するにつれて電気抵抗率は減少する

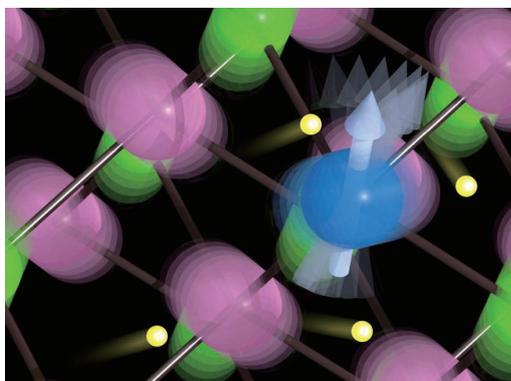


図1 電子散乱の概念図。

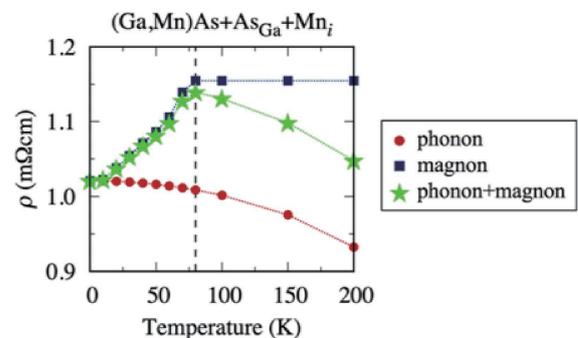


図2 （Ga, Mn）Asにおける電気抵抗率 ρ の温度依存性の計算結果。結晶中には格子欠陥As_{Ga}、Mn_i(T)およびMn_i(O)を含むと仮定している。Reprinted from H. Shinya et al., *APL Mater.*, 11, 111114 (2023)²³。

が、(c)と(d)の場合は逆に増加する。このことから実験のような山なりのふるまいを示すためには、 Mn_i の存在が重要であると推測される。

Mn_i の有無が電気伝導におよぼす影響を、電子状態の観点から議論する。図4は(a)単純な(Ga, Mn)Asの場合と(b) Mn_i を同時ドーピングした場合の部分状態密度(PDOS)を比較したものである。赤線はAs-4p、青線はMn-3d、黄色線は $Mn_i(T)$ -3d、緑線は $Mn_i(O)$ -3dのPDOSをそれぞれ示しており、色の濃淡は温度に対応している。温度効果として特に変化が大きい電子-マグノン散乱の寄与のみを考慮している。単純な(Ga, Mn)Asの場合、フェルミ準位付近の主要成分はAs-4p状態であることが見て取れる。このAs-4p状態は(Ga, Mn)Asにおいて伝導チャネルとして機能するため、温度効果の影響を受けて電子

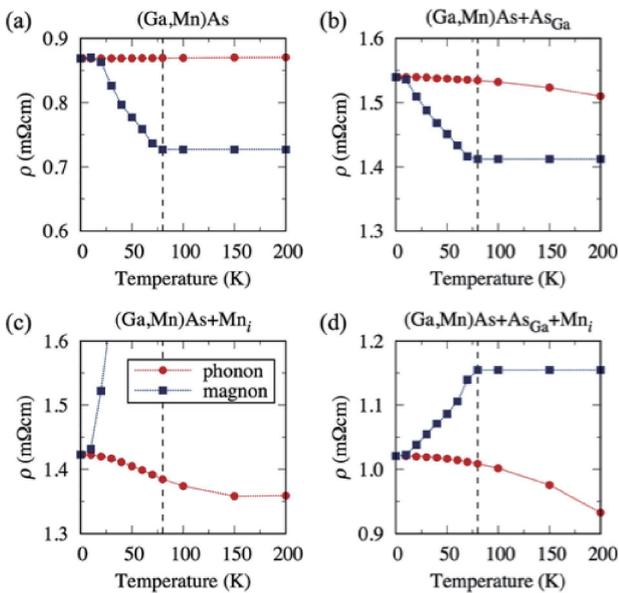


図3 (Ga, Mn)Asにおける電気抵抗率 ρ の温度依存性の計算結果。(a)単純な(Ga, Mn)Asの場合、(b) As_{Ga} を同時ドーピングした場合、(c) Mn_i を同時ドーピングした場合、(d) As_{Ga} と Mn_i の両方を同時ドーピングした場合の結果を表している。Reprinted from H. Shinya et al., *APL Mater.*, 11, 111114 (2023)²³。

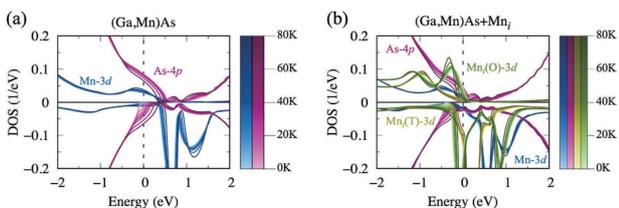


図4 部分状態密度の計算結果。(a)単純な(Ga, Mn)Asの場合と(b) Mn_i を同時ドーピングした場合の結果である。Reprinted from H. Shinya et al., *APL Mater.*, 11, 111114 (2023)²³。

状態が変化すると、電気伝導特性も変化する。上向きスピン電子の場合、温度上昇とともにフェルミ準位付近におけるAs-4p状態の成分は減少していくので、電気伝導への寄与は小さくなっていく。ところが下向きスピン側のAs-4p状態成分が温度とともに大幅に増加していくので、結局電気抵抗率は温度に対して減少する挙動となる。一方、 Mn_i が存在する場合はこの不純物がドナーとして機能するので、フェルミ準位はより高いエネルギー範囲へとシフトする。それにより、フェルミ準位におけるAs-4p状態による伝導チャネルが減少し、いずれのスピン電子側においても電気伝導への寄与は小さくなる。特に下向きスピン電子の場合には、大きな $Mn_i(T)$ -3dおよび $Mn_i(O)$ -3d状態がフェルミ準位に局在している。これらの局在状態はd共鳴状態による不純物散乱中心となり、伝導を阻害する役割を果たす。結果として電気抵抗率は温度とともに上昇する挙動を示す。このように、 Mn_i の存在が電気抵抗率が減少する温度特性に繋がるのがわかった。

ここでふたたび図3の結果を見てみると、(a)-(d)それぞれのパネルにおいて、縦軸は同じスケールで示されているのだが、その範囲は異なっている。特に(b)および(c)の場合は高い値を示していることがわかる。これは As_{Ga} または Mn_i による不純物散乱が電気抵抗率を増加させるためであると推測される。ところが、最も不純物の種類が多い(d)の場合は、(b)や(c)の場合よりも電気抵抗率が低い。このことは磁性的観点から説明ができる。図5は、(a)単純な(Ga, Mn)Asの場合、(b) As_{Ga} を同時ドーピングした場合、(c) Mn_i を同時ドーピングした場合、(d) As_{Ga} と Mn_i の両方を同時ドーピングした場合の磁氣的相互作用 J_{01} を表している。各々の棒グラフは Mn_{Ga} 、 $Mn_i(T)$ 、 $Mn_i(O)$ 間の最近接磁氣的相互作用 J_{01} を表している。縦軸の正負の値は相互作用が強磁性的または反強磁性的であることを示している。それぞれの系ではMn濃度が異なる

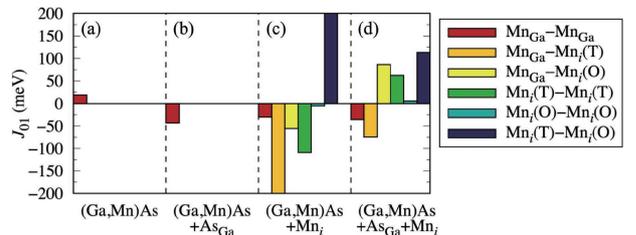


図5 Mn原子間における強磁性的／反強磁性的相互作用 J_{01} の計算結果。(a)単純な(Ga, Mn)Asの場合、(b) As_{Ga} を同時ドーピングした場合、(c) Mn_i を同時ドーピングした場合、(d) As_{Ga} と Mn_i の両方を同時ドーピングした場合の結果を表している。Reprinted from H. Shinya et al., *APL Mater.*, 11, 111114 (2023)²³。

が、 J_{01} の値は Mn 濃度に依存するため絶対値は直接比較できないことを注意しておく。結果を見ていくと、(a)では強磁性的相互作用が Mn_{Ca} 原子間に働いていることが見て取れる。一方、(b)や(c)では反強磁性的ペアが多く存在する。このような反強磁性的相互作用が支配的な系ではスピン散乱が顕著になり、電気抵抗率は大きくなる。これに対し、(d)の場合では(b)および(c)の場合に比べて反強磁性的な Mn ペアの数相対的に少なく、電気抵抗率は低くなると予測される。このように電気伝導特性は電子状態だけではなく、磁氣的相互作用によっても影響を受けることが実証された。

4. おわりに

本研究では、第一原理計算を用いて強磁性半導体という複雑なスピントロニクス材料において実験値を定量的に再現することに世界で初めて成功した。加えて電気伝導特性の温度依存性が生じるメカニズムを解明できたことは、強磁性半導体の応用開発につながる重大な成果である。さらに今回開発した新手法は、強磁性半導体以外の材料系にも適用することができるので、あらゆる分野において材料開発の時間短縮や低コスト化に貢献することが期待される。

謝辞 本稿の内容は JST CREST (Grant Nos. JPMJCR1777, JPMJCR1812, and JPMJCR17J5), MEXT 科研費 (Grant Nos. 22K14285, 23H03802, and 23H03805), 「富岳」成果創出加速プログラム (Grant No. JPMXP1020230325), データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト (データ創出・活用型磁性材料研究拠点 Grant No. JPMXP1122715503) の助成を受け実施したもので、福島鉄也 (産総研), 佐藤和則 (阪大), 大矢忍 (東大), 吉田博 (東大), 赤井久純 (阪大) の各氏と行ってきた共同研究の成果をまとめたものです。この場を借りて御礼申し上げます。

文 献

- 1) H. Ohno, *Science*, **281**, 951 (1998).
- 2) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani, *Nature*, **408**, 944 (2000).
- 3) S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science*, **294**, 1488 (2001).
- 4) I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004).
- 5) A. H. MacDonald, P. Schiffer and N. Samarth, *Nat. Mater.*, **4**, 195 (2005).
- 6) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1849 (1989).
- 7) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
- 8) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992).
- 9) T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera and A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 809 (2006).
- 10) T. Dietl and H. Ohno, *Rev. Mod. Phys.*, **86**, 187 (2014).

- 11) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata and K. Ando, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 207202 (2003).
- 12) K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki and R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1633 (2010).
- 13) T. Fukushima, H. Akai, T. Chikyow and H. Kino, *Phys. Rev. Mater.*, **6**, 023802 (2022).
- 14) H. Shinya, T. Kubota, Y. Tanaka and M. Shirai, *Mater. Today Commun.*, **31**, 103604 (2022).
- 15) J. Korringa, *Physica*, **13**, 392 (1947).
- 16) W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.*, **94**, 1111 (1954).
- 17) H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.*, **46**, 77 (1971).
- 18) P. Soven, *Phys. Rev. B*, **2**, 4715 (1970).
- 19) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 570 (1957).
- 20) D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 585 (1958).
- 21) H. Shinya, S. Kou, T. Fukushima, A. Masago, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and H. Akai, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 042402 (2020).
- 22) H. Shinya and S. Kou, *Magn. Jpn.*, **16**, 233 (2021).
- 23) H. Shinya, T. Fukushima, K. Sato, S. Ohya and H. Katayama-Yoshida, *APL Mater.*, **11**, 111114 (2023).
- 24) M. Jiang, H. Asahara, S. Sato, S. Ohya and M. Tanaka, *Nat. Electron.*, **3**, 751 (2020).
- 25) M. Jiang, H. Asahara, S. Sato, T. Kanaki, H. Yamasaki, S. Ohya and M. Tanaka, *Nat. Commun.*, **10**, 2590 (2019).
- 26) I. Muneta, T. Kanaki, S. Ohya and M. Tanaka, *Nat. Commun.*, **8**, 15387 (2017).
- 27) K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Campion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher and C. T. Foxon, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4991 (2002).
- 28) H. T. He, C. L. Yang, W. K. Ge, J. N. Wang, X. Dai and Y. Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 162506 (2005).
- 29) K. Ohno, S. Ohya and M. Tanaka, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **20**, 417 (2007).
- 30) M. Wang, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, A. W. Rushforth, O. Makarovskiy, A. Patané, R. P. Campion, C. T. Foxon, V. Novak and T. Jungwirth, *Phys. Rev. B*, **87**, 121301 (2013).
- 31) S. Yuldashev, Z. Yunusov, Y. Kwon, S. Lee, R. Ahuja and T. Kang, *Solid State Commun.*, **263**, 38 (2017).
- 32) H. Akai, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 8045 (1989).
- 33) F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau and A. Lemaître, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 086107 (2004).
- 34) H. Akai and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B*, **47**, 8739 (1993).

筆者紹介



新屋 ひかり (しんや ひかり)

2016年 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻博士後期 課程修了。博士 (理学)。2016年 大阪大学大学院基礎工学研究科特任研究員、2016年 大阪大学大学院基礎工学研究科附属スピントロニクス学術連携研究教育センター特任研究員、2017年 横浜国立大学大学院工学研究院助教、2019年 東北大学電気通信研究所助教、2023年より東京大学工学系研究科スピントロニクス学術連携研究教育センター特任准教授。東北大学先端スピントロニクス研究開発センター客員准教授。大阪大学基礎工学研究科附属スピントロニクス学術連携研究教育センター招聘教員を兼任。専門 物性理論、計算物質科学。
[連絡先] 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学 大学院工学系研究科 スピントロニクス学術連携研究教育センター
E-mail : hikari.shinya@ee.t.u-tokyo.ac.jp