

## 新博士紹介

1. 氏名 坂本祥哉 (日本学術振興会 海外特別研究員  
スタンフォード大学, SLAC 国立加速器研究  
所)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 2018年3月
5. 題目 Electronic structures and magnetic properties  
of Fe-doped ferromagnetic semiconductors  
(Feをドーブした強磁性半導体の電子構造と磁  
性)
6. 使用施設 (ビームライン) SPring-8 BL23SU
7. 要旨

スピントロニクス分野では、電子の電荷の自由度に加えスピンの自由度を情報技術に応用することが目標とされている。特に、半導体の性質と磁性体の性質の両方を兼ね備えた磁性半導体は、MnをドーブしたInAsやGaAsで強磁性が発見されたのを契機に、盛んに研究されてきた。このMnドーブIII-V族強磁性半導体ではMn<sup>2+</sup>がIn<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>を置換するために、Mnは磁気モーメントとしてだけでなくアクセプターとして働く。Mn原子間の強磁性相互作用がキャリアによって媒介されることから、電場印加や光照射によってキャリア濃度を変調することで、磁性の外場制御が可能である。しかしながら、このMnドーブIII-V族強磁性半導体では、*p*型伝導しか実現できず、またキュリー温度が最大でも200 Kと室温より低いことが実用上の大きな課題であった。

最近、Feをドーブした半導体、(In, Fe)As:Be, (Ga, Fe)Sb, (Al, Fe)Sb, (In, Fe)Sb, Ge:Feが強磁性を発現することが報告され、上記の課題を克服する可能性を持つとして注目を集めている。実際、(Ga, Fe)Sbと(In, Fe)Sbのキュリー温度はそれぞれ最高で340 Kと335 Kであり室温より高い。また(In, Fe)As:Beと(In, Fe)Sbは*n*型、(Ga, Fe)Sb, Ge:Feは*p*型、(Al, Fe)Sbは絶縁性の半導体である。本博士論文では、これらのFeをドーブした強磁性半導体の電子構造や磁気的性質を、軟X線を用いた吸収分光(XAS)、磁気円二色性(XMCD)、角度分解光電子分光(ARPES)、共鳴光電子分光(RPES)で調べた。実験はSPring-8 BL23SUに常設されているXMCD装置と光電子分光装置を用いて行なった。

以下では、まず(Al, Fe)Sbの磁化過程をFeのL<sub>2,3</sub>吸収端におけるXMCDで調べた結果について述べる。この実験では、XMCD強度の磁場と温度依存性を詳細に調べることで、この物質において300–400 μ<sub>B</sub>程度の大きさのナノスケールの強磁性領域がキュリー温度(40 K)より高い室温まで存在することを明らかにした。次にGe:Feのバンド構造をARPESで調べた結果を紹介する。この実

験では、Geのバンドがフェルミ準位より深いところに位置し、ホールがFe由来の軌道に導入されることがわかった。このことによって、従来から議論されてきたキャリア誘起強磁性の理論がこの物質では適用できないことが明らかになった。最後に、室温で強磁性を発現する(Ga, Fe)Sbに対して行なったRPESとXMCD実験を紹介する。この実験ではXMCDにより有限の軌道磁気モーメントが観測されたことから、Feの3*d*電子数が5個(Fe<sup>3+</sup>)ではなく6個(Fe<sup>2+</sup>)である可能性を提案した。

XMCDによる(Al, Fe)Sbの磁化過程の研究<sup>1,2)</sup>

(Al, Fe)Sbは絶縁性の強磁性半導体である。キュリー温度はFeを10%ドーブすることによって40 Kまで到達する。この10%ドーブした試料に対しXMCD測定を行い、その磁化曲線を調べた結果をFig. 1(a)に示す。低温(4.5 K)において、磁化は低磁場で急峻に増加したのち、高磁場でも緩やかな増加を示す。この高磁場における線形の磁化増大は、キュリー温度以下でも常磁性のFeが存在していることを意味している。一方、キュリー温度以上では、常磁性だけでは説明できない大きな磁化の増加がみられる。このことは、キュリー温度以上でもナノメートルサイズの強磁性の領域が存在し、系が超常磁性となっていることを示唆している。この振る舞いを定量的に解析するために、超常磁性を記述するランジュバン関数と常磁性を記述する線形関数の和を用いて、フィッティングを行なった。フィッティング係数は、ナノサイズ強磁性領域の持つ磁化の大きさμ、超常磁性あるいは強磁性に寄与するFeの割合*x*である。フィッティングの結果はFig. 1(b)において実線で示し、得られたフィッティング係数はFig. 1(b)に示す。*x*は低温でも50%にとどまり、室温においても20%程度のFeが強磁性・超常磁性に寄与しているとわかった。また、超常磁性を担う領域の持つトータルの磁化は300–400 μ<sub>B</sub>と見積もられ、これは、この領域内にFe原子が100個ほど存在することを意味する。このナノスケールの強磁性領域は、Fe濃度が空間的に揺らぐことによって、

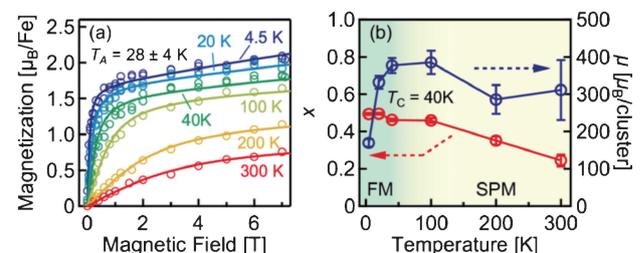
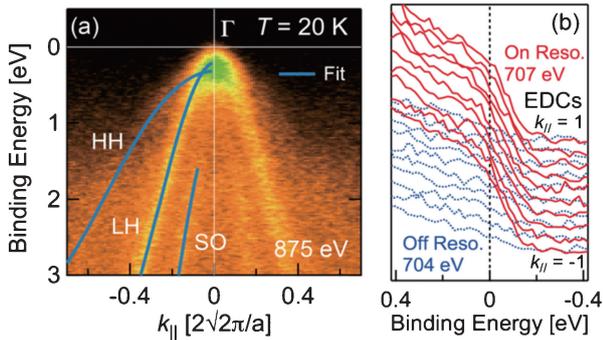


Fig. 1 (Color online) Magnetization curves and fitting parameters. (a) Magnetization curves of the 10% Fe-doped sample. (b) Fraction of Fe atoms (*x*) contributing to ferromagnetism (FM) or superparamagnetism (SPM), and total magnetic moment ( $\mu$ ) per nanoscale ferromagnetic domain.



**Fig. 2** (Color online) Photoemission spectra of Ge : Fe (Fe 6.5%). (a) ARPES spectra around the  $\Gamma$  point. The photoemission peak positions were fitted by a Fourier series, shown by solid curves. (b) RPES spectra at the Fe  $L_3$  absorption edge.

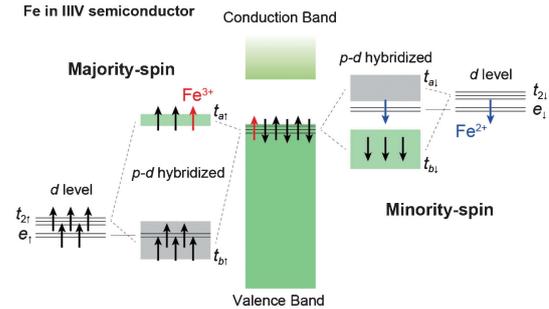
Fe 濃度の濃い領域で形成しているものと思われる。なお、キュリー温度以下で  $\mu$  が急激に減少しているが、これは系が強磁性となりランジュバン関数で磁化の振る舞いを説明できなくなるためであると考えられる。

#### ARPES による Ge : Fe の電子構造の研究<sup>3)</sup>

Ge : Fe は  $p$  型の強磁性半導体であり、キュリー温度は最高で 210 K に達する。Si 上に成長できることから、既存の半導体技術と整合性が良く、応用が期待される。Mn 系の強磁性半導体に用いられてきた平均場近似に基づく理論では、ホールが母体の価電子帯に入り、その遍歴的なホールが局在した Mn スピンの強磁性相互作用を媒介するとされてきた (valence-band モデル)。本研究では、Ge : Fe (Fe 6.5%,  $T_c = 100$  K) に対し、ARPES 測定を行い、バンド構造を直接観測することで、このモデルが Ge : Fe に適用可能か調べた。Fig. 2(a) に  $\Gamma$  点周りの ARPES スペクトルを示す。スペクトルからは母体の Ge 由来の重い正孔バンド (HH), 軽い正孔バンド (LH), スプリットオフバンド (SO) が明瞭に観測され、価電子帯の頂上がフェルミ準位より 0.35 eV ほど下に位置していることがわかった。Fe の  $L_3$  吸収端で測定した共鳴光電子スペクトル (Fig. 2(b)) からは、フェルミ準位上に Fe の  $3d$  軌道由来の状態があることがわかった。これらのことから、上述した価電子帯モデルはこの物質に適用できず、ホールは Fe の  $3d$  軌道由来の不純物バンドに導入されることが明らかになった。

#### XMCD と RPES による (Ga, Fe)Sb の電子構造の研究<sup>4)</sup>

(Ga, Fe)Sb は  $p$  型強磁性半導体で Fe を 25% ドープすると、キュリー温度が 340 K の室温強磁性が実現する。その起源を明らかにするために、この物質の電子構造を



**Fig. 3** (Color online) Schematic energy diagram of Fe ions in III-V semiconductors. Fe  $3d$  orbitals are split into  $t_2$  and  $e$  orbitals due to crystal field splitting.  $t_2$  orbitals hybridize with host valence bands and form bonding ( $t_b$ ) and anti-bonding ( $t_a$ ) orbitals.

XMCD と RPES を用いて調べた。XMCD からは有限の軌道磁気モーメントが観測され、3 個の Fe だけでなく、2 個の Fe が存在することが示唆された。共鳴光電子分光からは、Ge : Fe の場合と同様にフェルミ準位に Fe の状態が観測された。Fig. 3 に想定される Fe の電子構造を示す。Fe の  $3d$  軌道は結晶場により  $t_2$  軌道と  $e$  軌道に分裂し、 $t_2$  軌道はさらに母体の価電子バンドと  $p$ - $d$  混成することにより、結合性軌道  $t_b$  と反結合性軌道  $t_a$  を形成する。Fe の価数が 3 個の場合は minority-spin の電子は存在せず、またホールも導入されないが、Fe の価数が 2 個の場合、minority-spin の電子が  $e$  軌道を占有し、ホールが  $p$ - $d$  混成反結合性軌道に導入される。現在までに強磁性が報告されている Fe ドープ半導体は、総じて価電子帯のエネルギーが高く、電子が価電子帯を占有し  $Fe^{3+}$  となるより、Fe の  $e$  軌道に入り  $Fe^{2+}$  となった方が安定となりうる。この場合には Mn 系の場合と異なり、minority-spin の  $e$  軌道間における二重交換相互作用が働く可能性があり、それが高温の強磁性の起源となる可能性を提案した。

#### 参考文献

- 1) S. Sakamoto, L. D. Anh, P. N. Hai, Y. Takeda, M. Kobayashi, R. Nakane, Y. K. Wakabayashi, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, Y. Wan, M. Suzuki, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka and A. Fujimori (in preparation).
- 2) S. Sakamoto, L. D. Anh, P. N. Hai, G. Shibata, Y. Takeda, M. Kobayashi, Y. Takahashi, T. Koide, M. Tanaka and A. Fujimori: Phys. Rev. B **93**, 035203 (2016).
- 3) S. Sakamoto, Y. K. Wakabayashi, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, H. Suzuki, Y. Ban, H. Yamagami, M. Tanaka, S. Ohya and A. Fujimori: Phys. Rev. B **95**, 075203 (2017).
- 4) S. Sakamoto, N. T. Tu, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, P. N. Hai, Y. K. Wakabayashi, G. Shibata, M. Horio, K. Ikeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka and A. Fujimori: arXiv:1811.07467 (2018).