

寄	贈
秋永広幸氏	平成 年 月 日

DA
995
1991
⑤

MBE法による $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及び
その超格子構造の作製と
電子物性の研究

1991年度

秋永広幸

目次

1. 序論	1
2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の物性と本研究の物理的背景	4
2-1. 結晶構造	5
2-2. エネルギーバンド構造 < p - d 混成>	8
2-3. 光学的性質	13
2-3-1. 磁気光学的性質 < sp - d 交換相互作用>	14
2-3-2. 励起子の動的挙動 I <励起子磁気ポーラロン>	18
2-3-3. 励起子の動的挙動 II <励起子の局在化>	21
2-4. 磁氣的性質 < d - d 超交換相互作用>	23
2-5. 本研究の物理的背景	26
3. 試料作製方法及び実験方法	28
3-1. 分子線エピタキシー (MBE) 法による試料作製	29
3-1-1. MBE装置	30
3-1-2. 試料作製方法	35
3-2. パルス強磁場下における磁気光学測定	38
3-3. 時間分解発光測定	40
4. 励起子磁気ポーラロン <励起子発光における sp - d 交換相互作用>	42
4-1. 序論	43
4-2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \cong 1\%$) における励起子磁気ポーラロン	45
4-2-1. キャラクターゼーション	45
4-2-2. 時間分解発光測定結果	54
4-2-3. 自由磁気ポーラロン	57
4-2-4. 結論	59
4-3. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 4\%$) における励起子磁気ポーラロン	60
4-3-1. キャラクターゼーション	60
4-3-2. 時間分解発光測定結果	64
4-3-3. 励起子磁気ポーラロンモデル	67
4-3-4. 結論	71

目次

5. CdTe/Cd _{1-x} Mn _x Te超格子構造におけるsp-d交換相互作用	72
5-1. 序論	73
5-2. 単一量子井戸における励起子閉じ込め効果	76
5-3. 励起子のヘテロ界面への局在効果	80
5-4. CdTe/Cd _{1-x} Mn _x Te (x = 18%)超格子構造における励起子磁気ポーラロン	88
5-4-1. キャラクターリゼーション	88
5-4-2. 時間分解発光測定結果	88
5-4-3. 励起子磁気ポーラロンモデル	96
5-4-4. 結論	97
6. Mn ²⁺ イオンに関連した発光 <d電子系に対するp-d混成の効果>	99
6-1. 序論	100
6-2. 発光スペクトル測定結果	103
6-3. 発光の起源とそのメカニズム	109
6-4. 他の物質群との比較	114
6-5. 結論	119
7. 結論	120
謝辞	123
付録A 発光スペクトル解析法	125
付録B 磁場中の励起子	126
付録C X線回折パターン測定による超格子パラメータの決定と 歪を考慮したKronig-Pennyモデルによる励起子発光ピーク位置解析	128
付録D 本研究で用いた試料一覧	132
参考文献	133

第 1 章 序論

II-VI族あるいはIV-VI族半導体において、陽イオンを遷移金属イオンで置換した混晶半導体は、半導体としての性質に加えて、磁気的な性質も兼ね備え、半磁性半導体 (Semimagnetic Semiconductor) と呼ばれている[1]。Cd_{1-x}Mn_xTeは、この半磁性半導体の典型的な一例であり、巨大ゼーマン分裂[2-4]、巨大ファラデー回転[5]といった半磁性半導体特有の磁気光学効果が観測され、それらはバンド電子 (sp 電子) と局在Mn²⁺イオンの3d 電子間に働く交換相互作用を考慮しなければ説明できない現象である[6,7]。このように、半磁性半導体の伝導帯や価電子帯の電子状態は、その磁気的な性質に大きく影響を受ける為、物理的にも新しい系として興味を持たれている。

Cd_{1-x}Mn_xTeは、熱的非平衡状態での結晶作製方法を用いれば、xの全域で閃亜鉛鉱型の結晶構造をとり、4.2Kでのエネルギーギャップは、1.6eVから3.2eVまで変化する[8,9]。更に、バンド電子が前述の交換相互作用を介して外部磁場の影響を受けることから、そのエネルギーギャップを磁場によって変えることが出来るので、可視光領域での磁場制御光素子用材料として注目を集めている。

一方、Cd_{1-x}Mn_xTeにおいては、エネルギーギャップが約2.2eVより大きくなると、Mn²⁺イオンに関連した吸収、及び発光が観測されるので[10-12]、橙色蛍光素子への応用が考えられている。吸収は、Mn²⁺イオン内殻3d 電子の⁶A₁→⁴T₁への遷移と同定されているが[11]、発光の起源及びメカニズムに関しては不明な点が多い。吸収端の同定結果は、Mn²⁺イオン3d 電子が本質的に局在していることを示しているが、最近、価電子帯とd 電子の混成が大きいことが明らかになり[13]、一見矛盾した物性を示すMn²⁺イオン3d 電子の取り扱いが理論的研究の一つのトピックスにもなっている。

本研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法によって良質なCd_{1-x}Mn_xTeを作製する技術を確認し、得られた試料において光学的手法を用いてCd_{1-x}Mn_xTeの電子物性を調べることを目的とした。更に、sp-d交換相互作用を空間的に制御できる系として注目されている、CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造における電子物性についての研究を行った。MBE法の結晶作製方法としての有為性は、III-V族化合物半導体の研究等において周知のことであるが[14,15]、本研究においては、研究の目的に合致した光物性を示す試料を設計するという観点から、MBE法の利点を利用して試料作製を行った。

得られた試料において、特にCd_{1-x}Mn_xTeにおける次の2つの光物性に着目して物性評価を行った。1つは励起子発光における磁気ポーラロン効果であり、これを調べることで、sp 電子系から見たsp 電子系とd 電子系の相互作用についての知見が得られると考えた。もう1つは、Mn²⁺イオンに関連した発光であり、この発光を調べることにより、d 電子系から見たd 電子系に対するsp 電子系の混成の影響についての知見が得られると考えた。

本論文では、第2章で、Cd_{1-x}Mn_xTeの半導体的性質、磁性体的性質間の相互作用がこの物質の光学的性質にどのように反映されるかを中心に述べた上で、本研究の物理的背景を示す。第3章では、試料作製方法、及び、その他の実験方法について述べる。

第4章では、まず、GaAs基板上に多様な発光スペクトルを示すCd_{1-x}Mn_xTeをMBE成長出来ることを示し、x=1%と4%の試料において、40 Tまでの磁気光学測定を用いて行った特性評価の結果を、それぞれ別の節を設けて述べる。そして、各々の節で、ピコ、

第1章 序論

ナノ秒領域での時間分解発光測定結果から、励起子磁気ポーラロン形成のダイナミクスについて考察を行った結果を述べる。 $x=1\%$ の試料に関しては、自由励起子のダイナミクスの観測を行い、自由励起子が磁気ポーラロンを形成している可能性があることを示した。また、 $x=4\%$ の試料に関しては、局在励起子と束縛励起子のダイナミクスを比較することによって、それぞれの励起子で形成される磁気ポーラロンに関して得られた知見について述べる。

第5章では、まず、 $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 超格子構造を作製し、その光物性、特に励起子のヘテロ界面への局在効果の評価を、強磁場下の磁気光学測定によって行った結果について述べる。そして、時間分解発光測定によって得られた、超格子構造における励起子のダイナミクスに関する知見について述べる。実験の結果、非磁性であるCdTe量子井戸層に閉じ込められた励起子も、その波動関数が $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 障壁層にしみ出すことによって、磁気ポーラロンを形成すると考えられることが明らかになった。

また、本研究ではMBE法により試料を作製することで、 Mn^{2+} イオンに関連した発光と試料の結晶性とを関係付けて調べることが出来、その発光についての磁気光学測定等の結果とあわせてそれらを考察することにより、 Mn^{2+} イオンに関連した発光のメカニズムを矛盾なく説明できるモデルを提案した。第6章で、これらの結果を述べる。このモデルにおいては、バンドキャリアから Mn^{2+} イオンの内殻 $3d$ 電子にエネルギーが伝達される過程があり、 Mn^{2+} イオンに関連した発光の起源及びメカニズムを議論するためには、価電子と d 電子との混成を考慮しなければならないことが明らかになった。

最後に、本研究で得られた結論を第7章に整理して示す。

なお、本論文で扱う試料には、#-F/S-X ($X=1\sim 13$)のように番号を付けた。複数の節にわたって同じ番号の試料が用いられている場合があるが、それらは同じ試料であることを示している。付録Dに、それらの試料の一覧表を載せた。

第 2 章 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の物性と 本研究の物理的背景

2 - 1 結晶構造

2 - 2 エネルギーバンド構造

2 - 3 光学的性質

2 - 4 磁氣的性質

2 - 5 本研究の物理的背景

2-1 結晶構造

Cd_{1-x}Mn_xTeはCdTeとMnTeの混晶である。通常バルク結晶成長方法で作製した場合は、CdTeはZincblende型、MnTeはNiAs型の結晶構造をとる為、Zincblende型Cd_{1-x}Mn_xTeは(0 ≤ x ≤ 0.77)で存在し[16]、その間、格子定数、エネルギーギャップ等は混晶比 x によってほぼベガード則を満たすように変化する。しかし、第6章でも述べるが、MBE法によってZincblende型MnTeの作製が可能となり[9]、全率固溶体Zincblende型Cd_{1-x}Mn_xTeの諸物性が調べられるようになった。

Cd_{1-x}Mn_xTeの格子定数は、xの関数として次式で表されるように変化する[17]。

$$a(x) = a_0 - 0.149x \text{ (\AA)} \quad (2-1)$$

ここでa₀はCdTeの格子定数である。この式は、0 ≤ x ≤ 0.77で報告されていたものであるが、Zincblende型Cd_{1-x}Mn_xTeのxの全域でほぼ成立することが確認された[9]。

本研究では、GaAs基板の上にCdTeを成長させていることから、それらの格子定数の違いにより生じる歪みのため、a₀は通常バルク結晶で観測されている値より大きくなっている。さらに、その歪みはCdTeの膜厚が厚くなるにつれて緩和していくので、a₀の値はその膜厚によって変化する[18]。このa₀の変化は、膜厚が厚くなると飽和してくるので、十分に厚いCdTeバッファ層を成長させれば、CdTeバッファ層の格子定数をa₀として、それとCd_{1-x}Mn_xTeエピタキシャル層の格子定数の差から、(2-1)式を用いて組成の見積りが出来ると考えられる。一例を挙げると、第1結晶にGaAsを用いた2結晶X線回折法によって、第6章で用いる#F10 (Cd_{1-x}Mn_xTe:1 μm on CdTe:1 μm on GaAs)の格子定数を精密測定すると、a₀=6.4799 Å、a(x)=6.4250 Åと求まり、これらの差からxは0.369であることがわかる。通常の測定には、グラフアイト湾曲モノクロメータ付属のX線回折装置を用いて、格子定数の測定を行った。それぞれの測定法で求めたxの値の差は、高々±0.02であった。

前述のように、格子定数はベガード則に従って変化するが、Cd-Te結合長、Mn-Te結合長は、xの変化に影響を受けず一定であることが報告されている(図2-1)[19]。即ち、xの変化によってCd-Te結合とMn-Te結合とのなす角θが変化することにより平均的格子定数の変化が生じており、このことは、Teを介したMn²⁺イオン3d電子スピン

(Mnスピン)間の超交換相互作用に大きな影響を与える。θと超交換相互作用定数J_{NN}との関係はSpatekらによって詳しく調べられている[20]。Mnスピン間の超交換相互作用がその起源と考えられるCd_{1-x}Mn_xTeの磁性については、2-4節で述べる。

表2-1にCdTeとGaAsの結晶構造パラメータを示す[21]。本研究では、Cd_{1-x}Mn_xTeをGaAs基板の上にMBE成長する際、CdTeをバッファ層として用いたが、表2-1に示すように14.6%もの格子不整合がある。更に、結晶成長条件を制御することによって、GaAs(100)基板の上に、CdTeを<100>方向、<111>方向に選択的に成長させることが出来る(3-1-2節参照)[22]。Cohen-Solalらによって報告されている、CdTe/GaAsヘテロ界面のモデルを図2-2に示す[23]。このモデルによると、(100)/(100)成長時の14.6%の格子不整合は、Ga-Te結合がひずむことによる(Ga, Ga)-Te-Te-(Ga, Ga)構造によってキャンセルされていることがわかる。

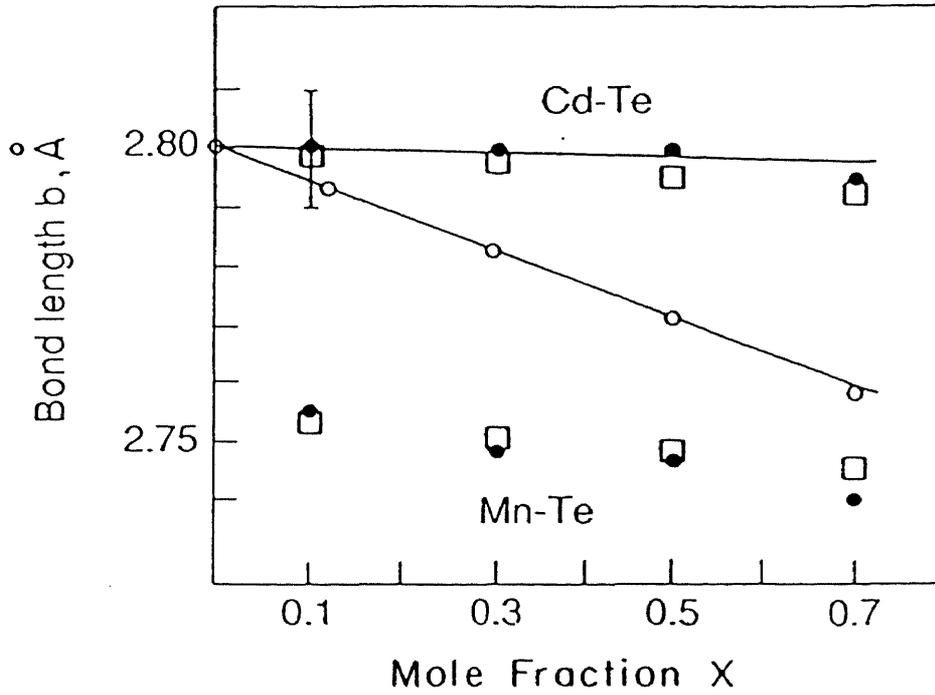


図2-1 Cd-Te 結合長、 Mn-Te 結合長の組成比 x 依存性[19]
 ● : EXAFSのデータを解析することにより求められた結合長
 □ : Cd と Te 、 Mn と Te の可能な結合様式をモデル化してそれぞれの結合長を求めたもの
 ○ : X線回折パターン測定より求められた格子定数から計算される平均的なカチオンイオンとアニオンイオンの結合長

表2-1 CdTe と GaAs の結晶構造パラメータの比較[21]

	結晶構造	格子定数
CdTe	閃亜鉛鉱型	6.481 Å
GaAs	閃亜鉛鉱型	5.653 Å

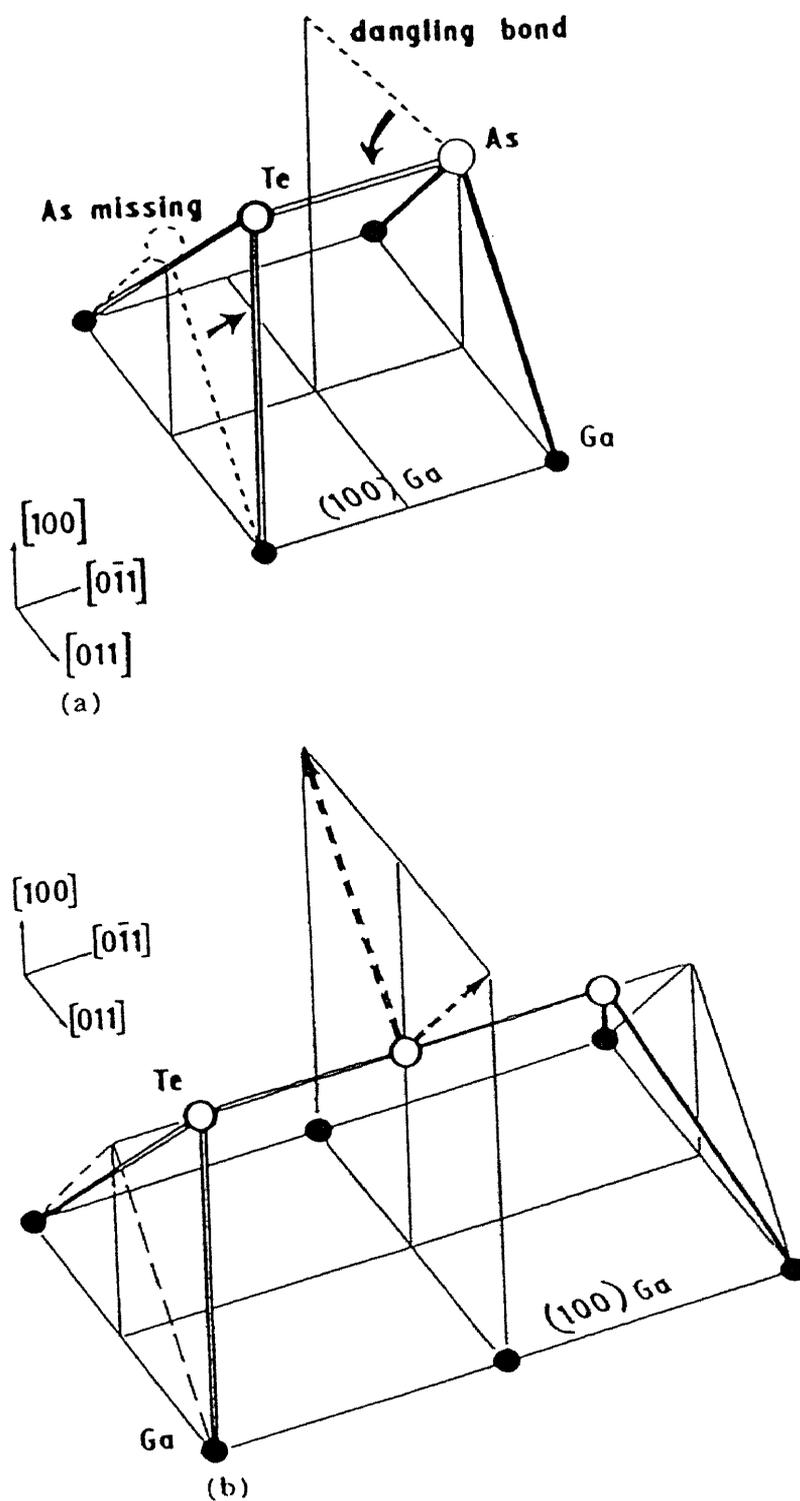


図 2-2 (a) CdTe(111)/GaAs(100)、(b) CdTe(100)/GaAs(100)成長モデル[23]

2-2 エネルギーバンド構造 < p - d 混成>

Zincblende型CdTeは、 Γ 点に伝導帯の底、価電子帯の頂上がある直接遷移型半導体である。伝導帯はCdの s 軌道、価電子帯はTeの p 軌道の性格を持っている。また、伝導帯は2重縮退の Γ_6 であり、価電子帯はスピン-軌道相互作用により、4重縮退の Γ_8 と2重縮退の Γ_7 に分裂し、価電子帯頂上は Γ_8 にある。図2-3にCdTeのエネルギーバンド図を示す[24]。

Mn原子は、CdTe母体のCdを置換して Mn^{2+} イオンとなり、 ${}^6S_{5/2}$ の状態となることがEPRの実験等で確認されている[25,26]。 Mn^{2+} イオンの $4s$ 波動関数は伝導帯の形成に寄与し、Mn組成の $x=0\sim 1$ の変化で、4.2Kのエネルギーギャップは、

$$E_g = 1.606 + 1.592x \text{ (eV)} \quad (2-2)$$

のように変化する(図2-4)[8]。これは、ほぼ可視光全域に渡っているので、この物質は可視光域での新しい光素子用材料として注目を集めている。

半閉殻の Mn^{2+} イオン $3d$ 電子がこの物質の磁性を担うが、その $\text{Mn}(3d)^5$ 準位は価電子帯の下約3.5eVに位置することが光電子分光の実験より明らかになっている[13]。図2-5に、その光電子スペクトルを示す。局在した Mn^{2+} イオン $3d$ 電子に対して予想される鋭いピークが価電子帯頂上から3.5eV下に観測されるが、それと同時に価電子帯に数eVに渡って広がっており、 $3d$ 電子が価電子帯と強く混成していることがわかる。前述の通り、価電子帯は主にTeの p 軌道によって形成されているので、これを p - d 混成と呼んでいる。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \geq 0.3$)では、イオン結晶中の $3d$ 不純物の発光に類似した Mn^{2+} イオンに関連した発光が観測されている[10-12]。多くのグループがこの発光を配位子場中の局在 $3d^5$ 多重項間の遷移と同定しているが[11,27,28]、もしそうであるならば、 $3d$ 電子が本質的に局在していることになり、光電子スペクトルの結果と矛盾している。この矛盾は図2-6に示すような一電子エネルギー準位図で解決されそうにみえる。即ち、 up スピン、 $down$ スピンの交換分裂した Mn^{2+} イオン $3d$ 軌道が、それぞれTd対称性を持ったTeの配位子場で t_2 軌道と e 軌道に分裂し、配位子場方向に伸びた t_2 軌道が p 軌道と混成し、比較的混成の弱い e 軌道がピークを与えるとする。しかしながら、光電子スペクトルの5~10eV広がるサテライト構造はこのような一電子構造では説明できない[29]。

以上のように、 Γ 点付近の sp 電子系の作るエネルギーバンド構造は良く理解されているのに対し、 Mn^{2+} イオン $3d$ 電子は観測する物理量によって、局在化している、あるいは p - d 混成によって非局在化しているという異なる描像で現われ、物性理論の分野でも最近のトピックスになっている。

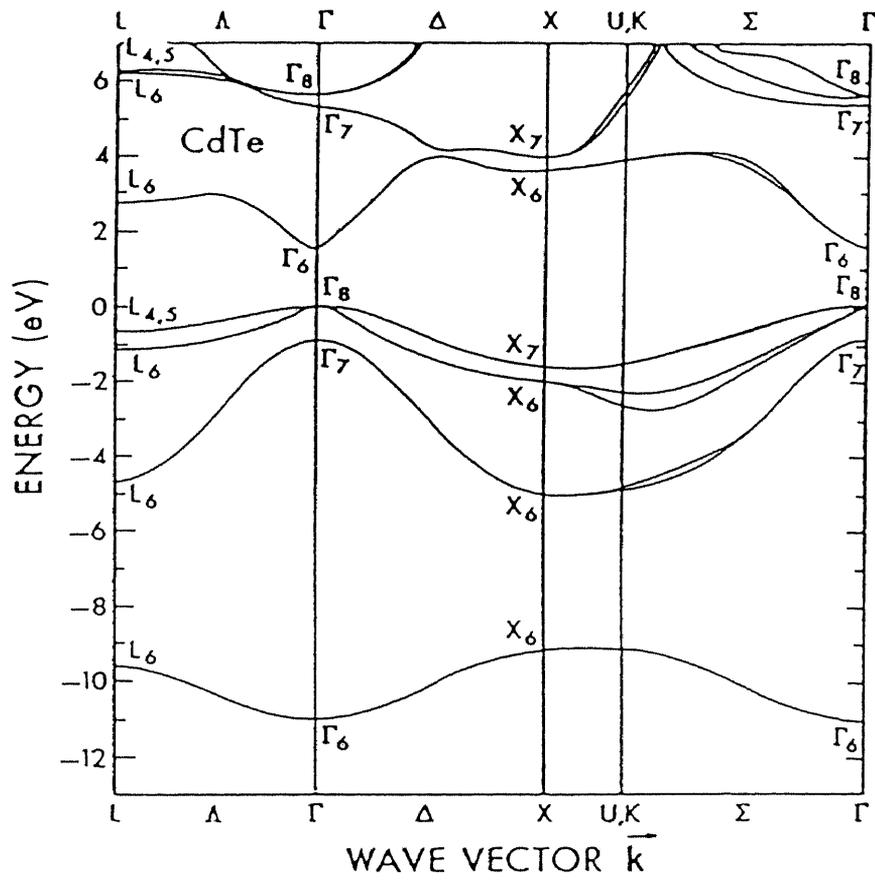


図2-3 CdTeのエネルギーバンド図[24]

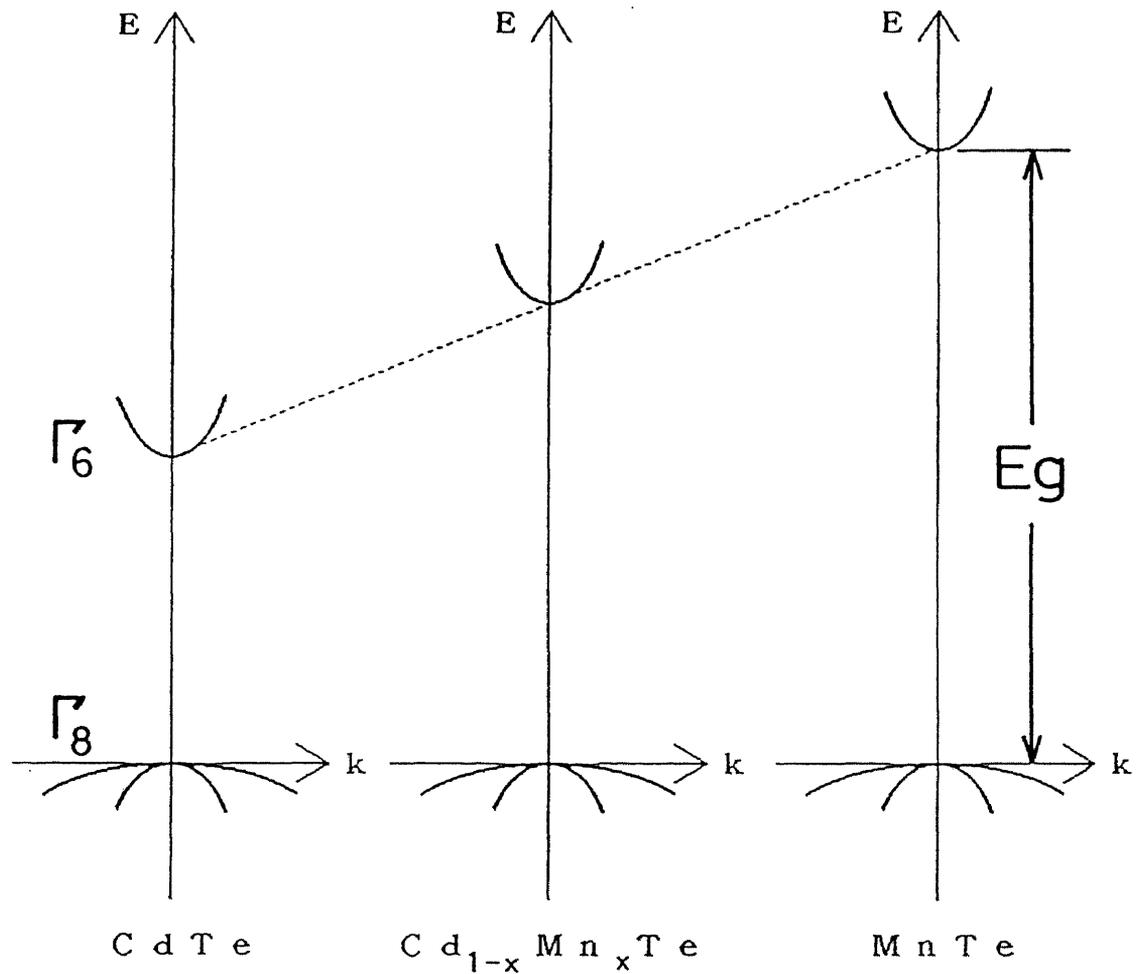


図2-4 Γ_6 、 Γ_8 バンド間で定義される $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のエネルギーギャップ(E_g)が、組成比 x によってどのように変化するかをエネルギー(E)、波数(k)空間で模式的に示したもの

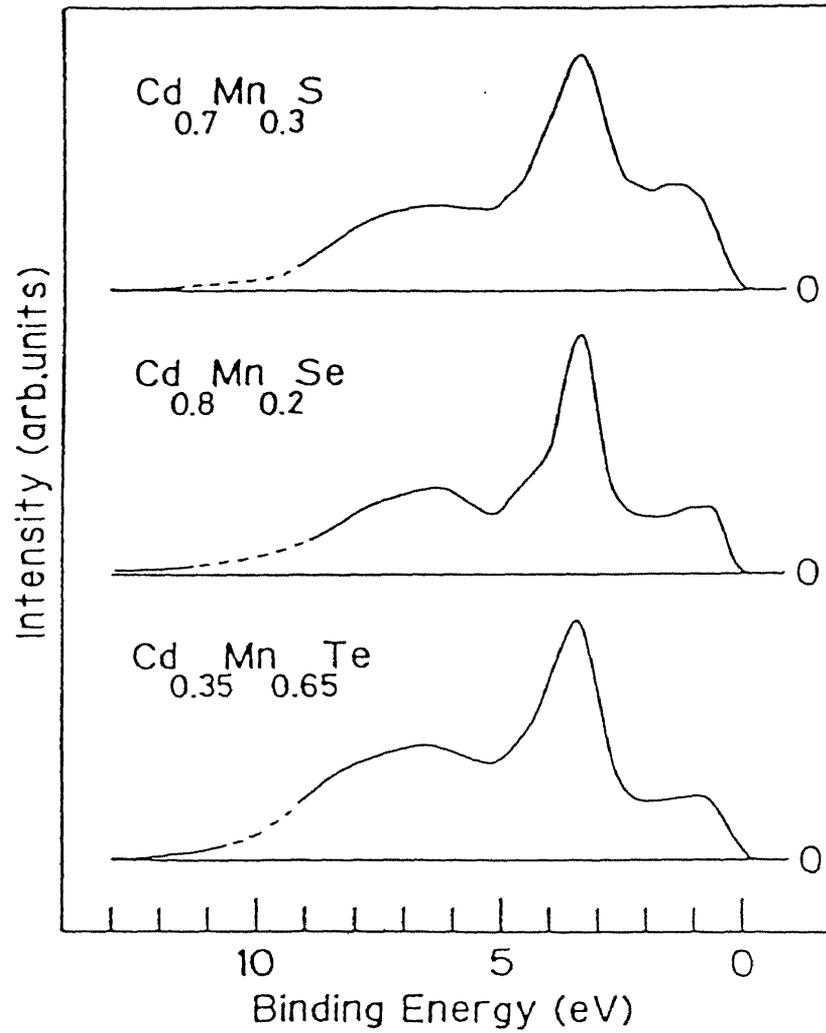


図2-5 光電子スペクトル[13]

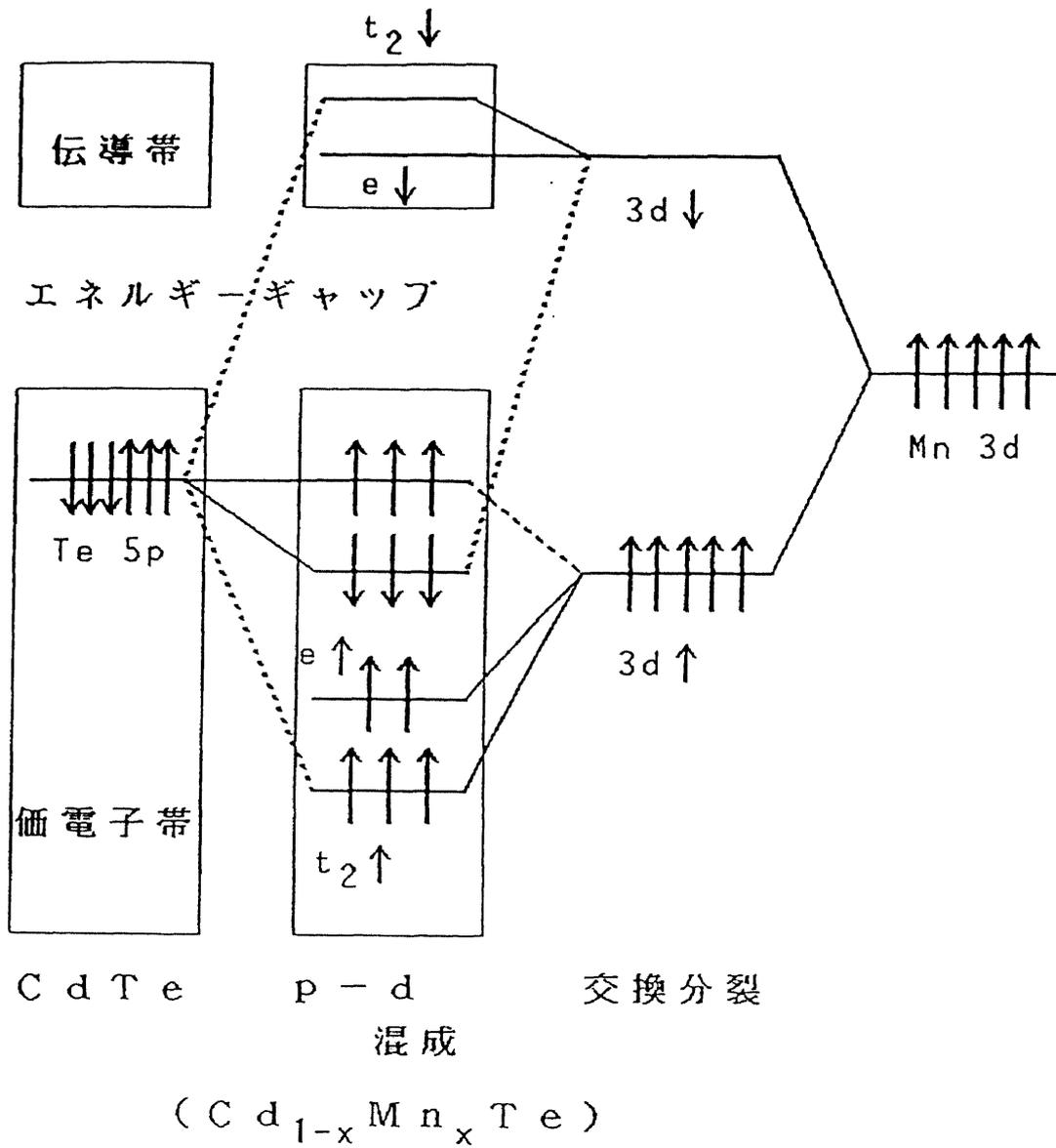


図2-6 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の Mn^{2+} イオン $3d$ 電子1電子モデル[29]

2-3 光学的性質

本研究では、主に発光測定を研究の手段として用いているので、本節ではまず、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光を中心とした光学的性質について述べる。

CdTe はBridgman法等の従来の結晶成長方法で作製されたものは、かなり純度が高くても 10^{15}cm^{-3} 程度の不純物を含んでいる。それゆえ種々の束縛励起子による発光、Donor-to-Acceptor発光、Band-to-Impurity level発光が観測される[30-38]。しかし本研究で用いたMBE法によって作製した試料においては、第4章で示すように不純物濃度が低いいため、その発光スペクトルは $x \leq 0.3$ の組成域では励起子発光が支配的なものであった。なお、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ において、浅い不純物レベルはMnの組成が小さいうちのみ保存される[4,39-41]。本研究で用いたMBE法によって作製した試料では、 $x=0\sim 4\%$ の範囲で自由励起子による発光線と、束縛励起子による発光線を区別できた。組成がそれ以上になると、2-3-2節で述べるような組成の揺らぎによる不均一幅、即ちバンド端の揺らぎが発光線を幅広くさせ、自由及び束縛励起子による発光線は区別できなくなる。このような励起子による発光線を局在励起子 (Localized Exciton) 発光と呼ぶ。

$x \geq 0.3$ の組成域では、2-2節で述べたように、励起子発光の他に Mn^{2+} イオンに関連した発光が観測されるようになる。この発光の起源については、第6章で詳しく述べる。

Mn濃度の濃い組成域、特に $x \geq 0.8$ のZincblende型 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の光スペクトルについてはまだ研究が始まったばかりである。2-4節で述べる様に、この組成域ではスピングラス相、反強磁性相という磁気秩序が生じるので[42]、それらに関連したスペクトルが観測される可能性がある。

本節では、次にMBE法で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の磁気光学効果を例にとりてこの物質の $sp-d$ 交換相互作用について述べ、また、その相互作用によって形成される励起子磁気ポーラロンについて、従来の研究によって明らかになっていること、従来の研究の問題点等を述べる。更に、混晶系の励起子光物性を論じる上で重要な概念である励起子の局在化について、幾つかのモデルを挙げて述べる。

2-3-1 磁気光学的性質 <sp-d 交換相互作用>

半磁性半導体Cd_{1-x}Mn_xTeの電子状態を記述するハミルトニアンは

$$H = H_0 + H_B + H_C + H_{ex} + H_{eh} \quad (2-3)$$

と書ける[43]。ここで、 H_0 、 H_B はそれぞれ非局在状態のバンド電子を記述する項、またそれへの磁場の直接的な影響を記述する項で、

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (2-4)$$

$$H_B = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A})^2 - \frac{p^2}{2m} + g_0 \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} \quad (2-5)$$

である。 g_0 は、バンド電子本来のg値、 μ_B 、 \mathbf{H} はそれぞれボーア磁子、磁場であり、 $\boldsymbol{\sigma}$ は、バンド電子のスピン演算子である。 H_C は、電子が不純物や他のキャリアから受けるクーロン相互作用の項、又、 H_{ex} は電子と正孔の交換相互作用である。 H_{eh} は半磁性半導体に特有の項で、バンド電子とMn²⁺イオンに局在した3d電子との交換相互作用を表す項である。本研究で扱ったCd_{1-x}Mn_xTe ($x \geq 1\%$)において、40Tまでの磁場領域では、これらのうち H_{ex} の影響が一番大きく、他は無視できることが多いので、本節では H_{ex} のみを扱うことにする。なお、比較的高い磁場領域で他の項が摂動と見做せなくなる場合の扱いについては、<付録B>で述べる。

Basterdらによれば、 H_{ex} は次のように書くことができる[44]。

$$H_{ex} = - \sum_n J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2-6)$$

結晶中でMnは、Mn²⁺ (電子配位3d⁵, S=5/2)の状態にあり、(2-6)式で位置ベクトル \mathbf{R}_n に局在したMn²⁺イオン3d電子の全スピンを \mathbf{S}_n ($S_n=5/2$)で表す。また、 $J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ は単位胞内で急速に変化する交換積分であり、nはすべてのMn²⁺イオンについて和を取ることを示す。

次に、分子場近似を用い、磁場はz方向に印加されているものとして H_{ex} をその熱平均で置き換えると、

$$H_{ex} = - \sum_i J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sigma_z \langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2-7)$$

なる。ここで、結晶中でMn²⁺イオンが少なくても十分分散している時は、 $\langle S_z \rangle_{Mn}$ はS=5/2のBrillouin関数で書け、

$$\langle S_z \rangle_{Mn} = \frac{5}{2} B_{5/2} \left[\frac{g \mu_B 5 H}{2 k_B T} \right] \quad (2-8)$$

で表される。 $B_{5/2}$ はスピン5/2のBrillouin関数、T、 k_B はそれぞれ、温度、ボルツマン因子である。 $x \geq 1\%$ の試料ではMn²⁺イオンがクラスターを作ることからMn²⁺イオン同士の相互作用が無視できなくなるので、実際のフィッティングでは、(2-8)式の代わりに、修正Brillouin関数を用いた[45]。この扱いについても、<付録B>で詳しく述べる。

次に、 H_{ex} をバンド計算に取り込む。Cd_{1-x}Mn_xTeのバンド構造は基本的にCdTeのバ

ンド構造と同じで、 Γ 点に伝導帯の底、価電子帯頂上がある直接型のバンドギャップを持つ。伝導帯はII族原子の s 軌道に由来する Γ_6 バンド、価電子帯はVI族原子の p 軌道に由来する Γ_8 , Γ_7 バンドからなっているので、以降 H_{ex} を $sp-d$ 交換相互作用と呼ぶ。この $sp-d$ 交換相互作用に比べてスピン-軌道相互作用が十分に大きいとして波動関数 (Ψ) を以下のように仮定し[46]、 H_{ex} のエネルギー固有値を求める。

$$\Gamma_6 \text{伝導帯: } \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_c = S\uparrow \quad (2-9)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_c = S\downarrow \quad (2-10)$$

$$\Gamma_8 \text{価電子帯: } \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY)\uparrow \quad (2-11)$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}}[(X+iY)\downarrow - 2Z\uparrow] \quad (2-12)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[(X-iY)\uparrow + 2Z\downarrow] \quad (2-13)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(X-iY)\downarrow \quad (2-14)$$

$$\Gamma_7 \text{価電子帯: } \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_v = \frac{1}{\sqrt{3}}[(X+iY)\downarrow + Z\uparrow] \quad (2-15)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_v = -\frac{i}{\sqrt{3}}[(X-iY)\uparrow - Z\downarrow] \quad (2-16)$$

S は s -like な波動関数、 X 、 Y 、 Z はそれぞれ p_x 、 p_y 、 p_z -like な波動関数を示し、 \uparrow 、 \downarrow はスピン関数を示す。これらを用いて H_{ex} の行列要素を書き下すと以下ようになる。

$$\langle \Psi_C | H_{ex} | \Psi_C \rangle = \begin{vmatrix} 3A & 0 \\ 0 & -3A \end{vmatrix} \quad (2-17)$$

$$\langle \Psi_{V_{3/2}} | H_{ex} | \Psi_{V_{3/2}} \rangle = \begin{vmatrix} 3B & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3B \end{vmatrix} \quad (2-18)$$

$$\langle \Psi_{V_{1/2}} | H_{ex} | \Psi_{V_{1/2}} \rangle = \begin{vmatrix} -B & 0 \\ 0 & B \end{vmatrix} \quad (2-19)$$

ここで、 Ψ_C 、 $\Psi_{V_{3/2}}$ 、 $\Psi_{V_{1/2}}$ はそれぞれ Γ_6 、 Γ_8 、 Γ_7 バンドの波動関数、また

$A = -\frac{1}{6}N_0\alpha\langle S_z \rangle_{Mn}$ 、 $B = -\frac{1}{6}N_0\beta\langle S_z \rangle_{Mn}$ である。 N_0 は、単位体積当たりの単位胞の数、 $\alpha = \langle S | I | S \rangle$ 、 $\beta = \langle X | I | X \rangle = \langle Y | I | Y \rangle = \langle Z | I | Z \rangle$ は、それぞれ $s-d$ 、 $p-d$ 交換相互作用定数である。この α 、 β の値は、Gajらによる磁気光学反射の実験から求められており、それぞれ、

$$N_0\alpha = 0.22 \pm 0.01 \text{ (eV)} \quad (2-20)$$

$$N_0\beta = -0.88 \pm 0.04 \text{ (eV)} \quad (2-21)$$

である[3]。

以上の結果をもとに、励起子の基底状態が磁場を加えることによりゼーマン分裂する様子を示したのが図2-7である。図には σ^+ 、 σ^- 、 π 偏光で許容な遷移を縦線で示してある。遷移確率の大きな成分による遷移エネルギー E_{EX} は、 E_0 を零磁場での遷移エネルギーとして、

$$E_{EX} = E_0 \pm \frac{1}{2}(\beta - \alpha)N_0x \langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2-22)$$

と書ける。このうち、発光測定で観測される発光エネルギー位置に対応するのは、負符号の σ^+ 成分であり、それは図2-7に示した最も低エネルギーの遷移（黒太矢印）に対応する。

図2-8に、本研究で作製したCd_{0.8}Mn_{0.2}Teの磁場中での発光スペクトルを示す。磁場が加わることによって、発光ピークの大きなREDシフトが観測された。このエネルギーシフトは(2-22)式で表される巨大ゼーマン分裂によるもので、励起子準位の有効g値(g_{eff})は、

$$g_{eff} = \frac{(\beta - \alpha)N_0x \langle S_z \rangle_{Mn}}{\mu_B H} \quad (2-23)$$

と表される。この試料における g_{eff} は40Tまでで約80と、自由電子のそれと比べて非常に大きな値となっており、この系のバンドキャリアとMn²⁺イオン3d電子との間に強い交換相互作用があることがわかる。

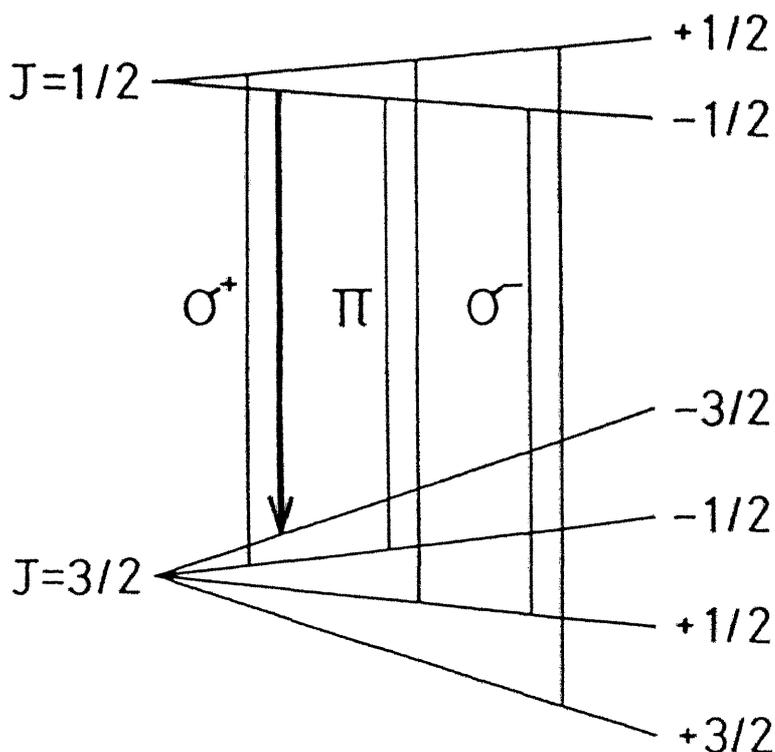


図2-7 価電子帯 ($J=3/2$)、伝導帯 ($J=1/2$) 間の光学遷移[2]

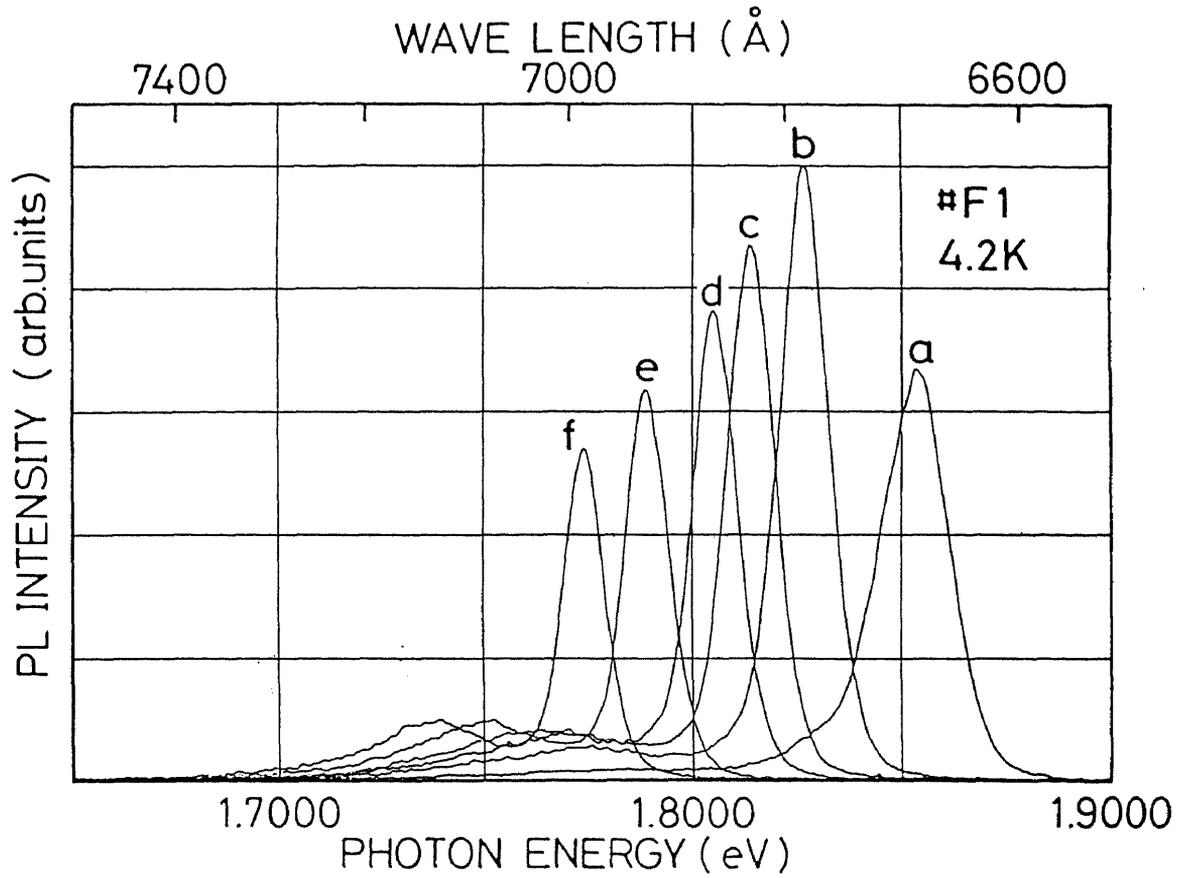


図2-8 $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ (# F 1) の発光スペクトルの磁場依存性 (σ^* 偏光成分)
 a : 0(T), b : 4.6(T), c : 8.3(T), d : 12.8(T), e : 24.0(T), f : 34.4(T)

2-3-2 励起子の動的挙動 I <励起子磁気ポーラロン>

2-3-1節で述べたように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のキャリアと Mn^{2+} イオン3d電子との間には強いsp-d交換相互作用が働いているので、 Mn^{2+} イオン3d電子が持つスピンの状態は励起子の光学特性に強く反映される。この相互作用によって、励起子がボーア半径内のMnスピンを分極させ自己エネルギーを下げた状態は、フォノン場を分極させた「ポーラロン」と対応させて「磁気ポーラロン」と呼ばれている[41]。

励起子が磁気ポーラロンを形成すれば、励起子発光に何らかの変化が現われるはずである。図2-9は、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ の励起子発光ピーク位置の温度依存性である。15Kを境にして、温度が下がるにつれ、発光ピーク位置は低エネルギー側へシフトしていくが、これは、励起子磁気ポーラロンが形成されることによって、励起子のエネルギーが低下することに起因するものであると解釈されている[41]。また同じ試料で発光の時間分解測定した結果を図2-10に示す。図中実線は発光の重心位置の時間変化であり、この図の場合、発光のピーク位置の時間変化を表している。このエネルギーシフト分 $\Delta E_{\text{temporal}}$ の温度変化と、図2-9に示した ΔE_{static} は各温度ではほぼ一致することが本研究で明らかになった。

しかしながら、励起子発光は2-3-3節で述べるポテンシャル揺らぎの影響も受けているはずであり、励起子磁気ポーラロン形成によるものと解釈されているこの15K以下の温度上昇と共に生じる発光ピーク位置の高エネルギーシフトも、温度上昇と共に生じた熱活性化によって励起子の最も状態密度の高い状態が高エネルギー側へシフトしたことが原因であるとも解釈することが出来、また $\Delta E_{\text{temporal}}$ も励起子の局在化過程と見做すことができる。

励起子が磁気ポーラロンを形成するのに必要な時間は数十～数百psecであると報告されているのに対し[40,47-49]、励起子のポテンシャル揺らぎによる局在化過程のエネルギーシフトは数百psec～数nsecで起きると考えられている[40,50]。無輻射再結合が無いときの励起子の輻射寿命はnsecのオーダーであると予想されるので、双方ともに観測可能であるが競合過程である為、それぞれを区別して観測することは難しい。

このように、励起子磁気ポーラロンの情報を得るために光学的手法を用いることは有用であるが、励起子の局在化の効果が必ず実験結果に重畳するので、その解釈には十分な注意が必要である。本研究では、それを解決するために、組成及び不純物制御の方法、また、磁場印加の方法を用いた。詳細は第4章で述べる。本節の最後に、各種の励起子磁気ポーラロン状態について用語の定義を行う。

従来の研究では、不純物に束縛されるか、若しくは、ポテンシャル揺らぎに局在した励起子が磁気ポーラロンを形成する過程について研究がなされてきた。本論文では、不純物（例えば、中性アクセプター）に束縛された励起子（束縛励起子：Bound Exciton）によって形成された磁気ポーラロンを束縛磁気ポーラロン：Bound Magnetic Polaron（BMP）[39-41]、また、ポテンシャル揺らぎに局在した励起子（局在励起子：Localized Exciton）によって形成された磁気ポーラロンを局在磁気ポーラロン：Localized Magnetic Polaron（LMP）[40]と呼ぶ。

一方、静止している励起子に対して、励起子が動いている場合は、磁気ポーロン状態は形成され難いことが予想される。即ち、励起子の運動エネルギーに打ち勝って磁気ポーロン状態を形成するには、より強い $sp-d$ 交換相互作用が必要となるのである。しかしながら、運動している励起子が磁気ポーロンを形成する過程も存在するはずであり、このような磁気ポーロンを自由励起子と対応させて自由磁気ポーロン: Free Magnetic Polaron (FMP) [40,51]と呼ぶことにする。本研究によって、初めてFMP状態が観測された。

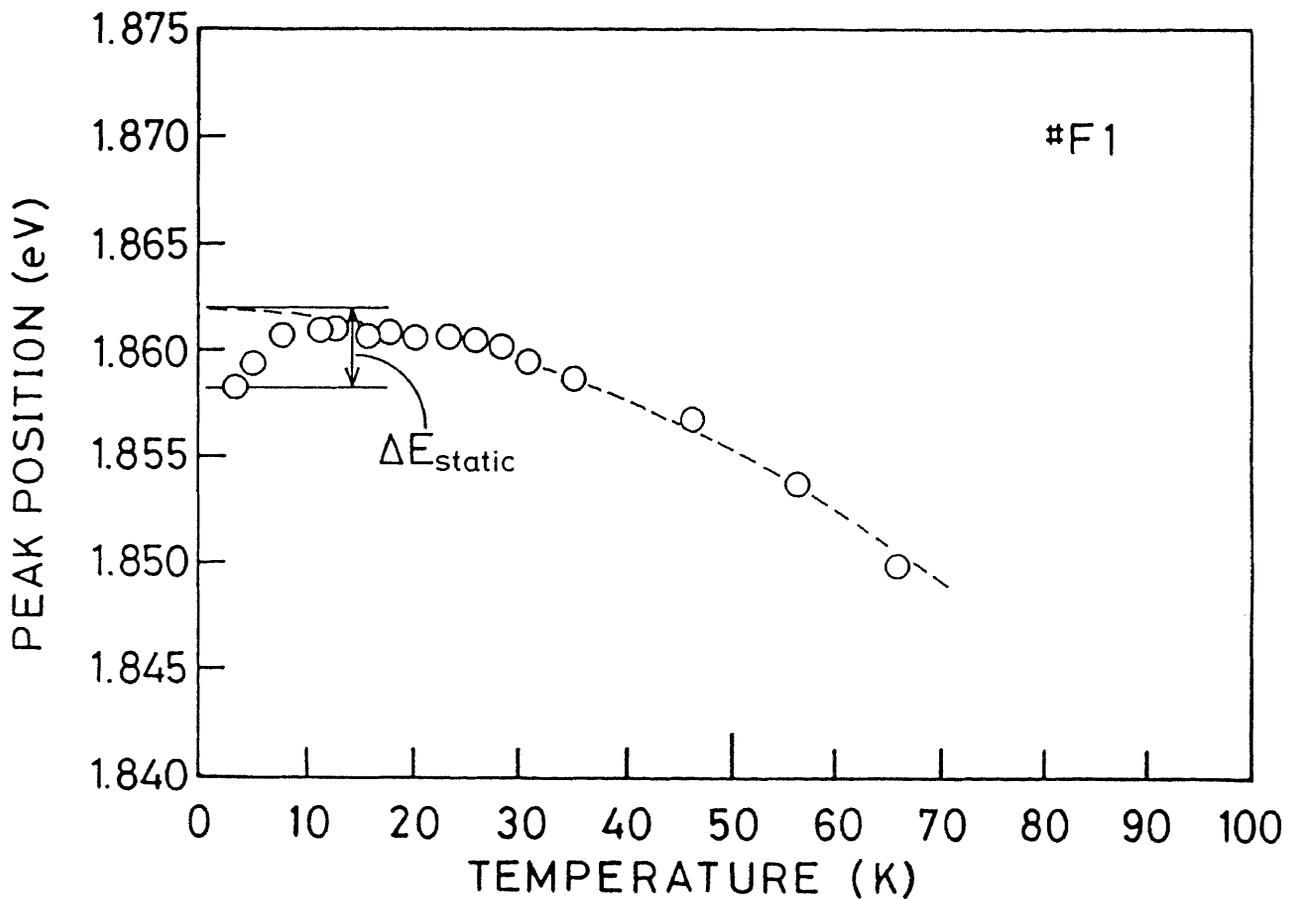


図2-9 $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ (#F1) の励起子発光ピーク位置の温度依存性

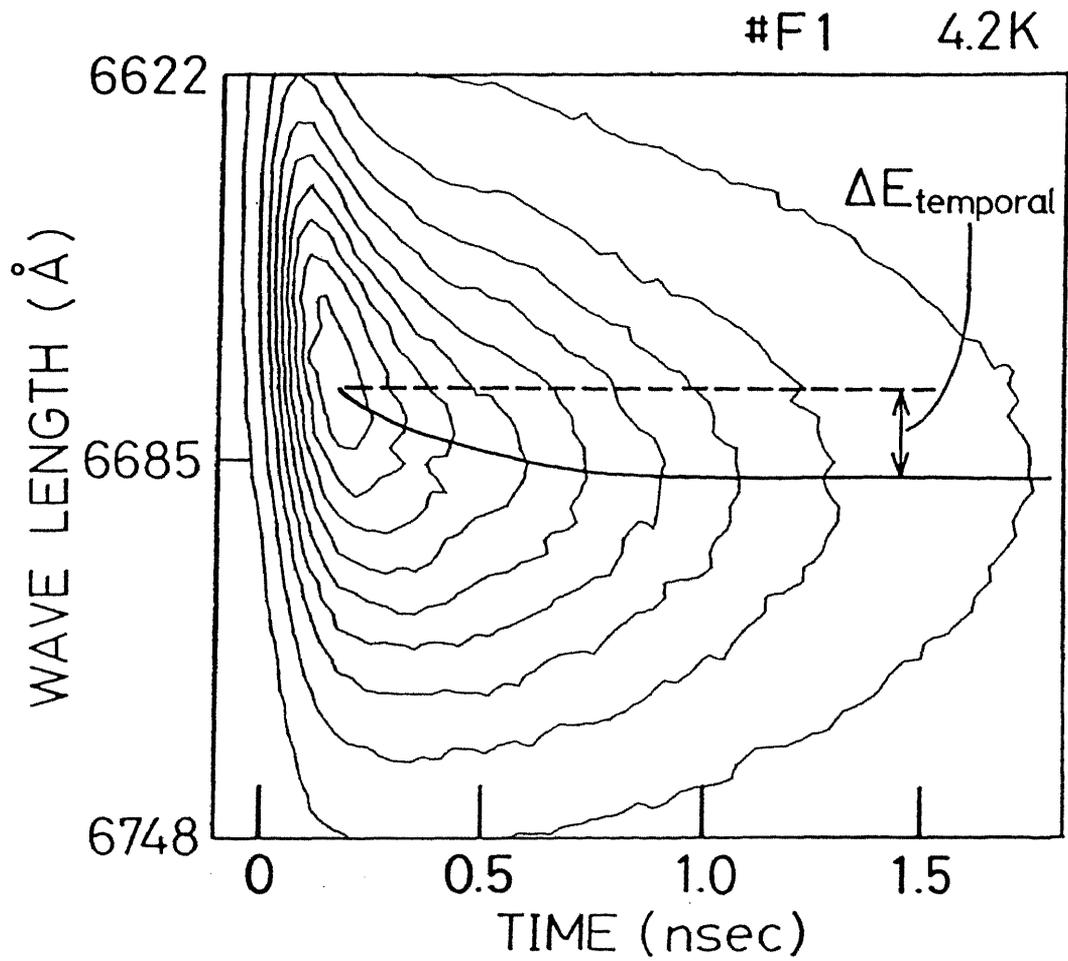


図2-10 $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ (#F1) の励起子発光スペクトルの時間変化

2-3-3 励起子の動的挙動 II <励起子の局在化>

乱れが導入された半導体において、励起子の発光線には励起子の感じるポテンシャル揺らぎを反映した不均一幅が観測される。そして、励起子がこの不均一に広がった揺らいだポテンシャル内をより低いエネルギーへ向かって運動し、運動エネルギーを失って局在していくことによる励起子発光ピーク位置の低エネルギーシフトが観測されている。半導体に導入される乱れの原因としては、GaSe等層状半導体に見られる積層揺らぎ、半導体超格子のヘテロ界面に見られる膜厚揺らぎ、そして、混晶半導体に見られる組成揺らぎなどがある[50]。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は混晶半導体であり、Cd位置を置換した Mn^{2+} イオンの結晶内での分布のばらつきによって、ポテンシャル揺らぎが生じ、励起子の局在化が起こる[39,40]。図2-11に、本研究によって作製された $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の、4.2Kにおける励起子発光の半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)の組成 x に対する変化を示す。破線はShubeltらによって提案されたポテンシャル揺らぎのモデルに従って計算した不均一幅の x 依存性である[54]。破線と各測定点がよく合っていることより、励起子発光線が前述の様なポテンシャル揺らぎによって幅広くなっていることがわかる。

励起子がポテンシャル揺らぎの中を運動しながら局在化して行く過程については、幾つかの研究がなされているが、この過程の典型的なモデルを2つ挙げる。

(1) Phonon-Assisted-Transfer of Excitons between Localized State[50]

励起子がフォノンを放出、吸収しながら局在した状態間をトンネルによって移動していくとするモデル。このモデルに従って励起子が運動しているときは、励起子は無輻射中心に散乱されることがないので、励起子本来の輻射寿命(\sim nsec)で発光が生じる。また、低温でもフォノン放出過程は残るので局在状態間を移動することができるが、局在状態間の距離に大きな影響を受ける。各局在ポテンシャルがエネルギーに換算した系の温度と比較して深く、乱れが大きい時、このプロセスに沿って励起子は運動すると考えられる。

(2) Thermal Activating[55,56]

揺らいでいるポテンシャルの深さが系の温度に比べて小さいとき、熱活性化によって局在状態から解放された励起子は、再び局在状態に捕まるまで結晶内を動き回ることができる。この時、励起子が無輻射中心等で散乱されると観測される発光寿命は短くなることが予想される。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ において光励起によって作られた励起子は、励起子局在化過程をたどり運動エネルギーを失いながら前節に述べたような励起子磁気ポーラロンを形成する。また、励起子が磁気ポーラロン状態を作ること自体が一種の局在化過程と考えることが出来、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における励起子の局在化過程は非常に複雑になっている。本節で述べた励起子の局在化過程を考慮して、第4章以下では励起子磁気ポーラロンの解析を行った。

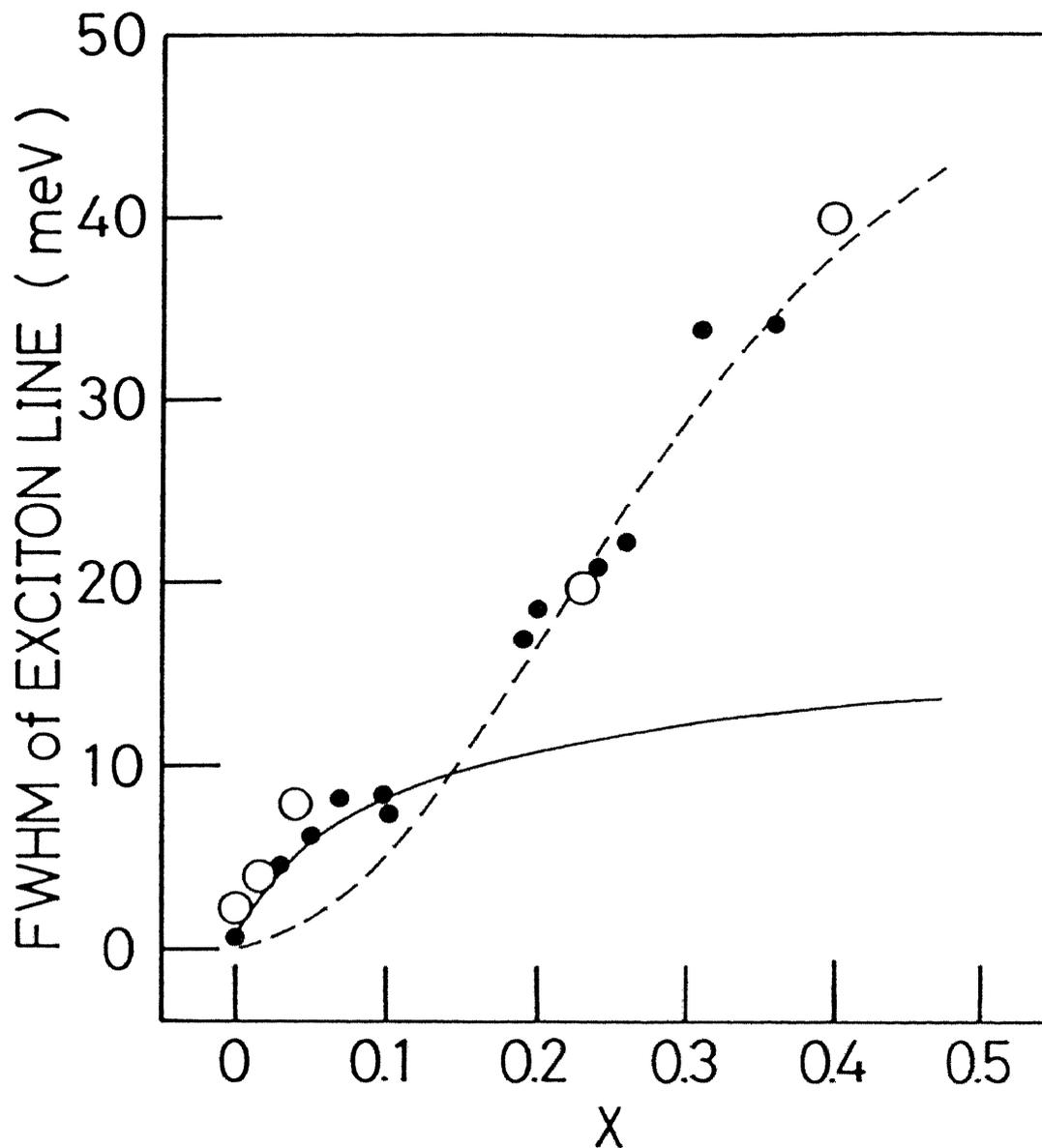


図 2-1-1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の励起子発光半値幅の組成比 x 依存性 (O)
 図中実線、破線はそれぞれBaranovskiiら[53]、Schubeltら[54]によって
 提案されたモデルによって半値幅の x 依存性を計算したもの。
 ●は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ on InSb におけるデータ[54]

2-4 磁氣的性質 < $d-d$ 超交換相互作用>

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ に於て、 Mn^{2+} イオン内殻 $3d$ 電子スピン間には反強磁性的相互作用が働いている。この相互作用は、Teを介した $d-d$ 超交換相互作用(図2-12) [21]、Bloembergen-Rowland相互作用[57]によって説明されていたが、三浦らによって後者の可能性は否定されている[58]。最近接交換相互作用定数 J_{NN} は、帯磁率の測定から求められており、 $J_{\text{NN}}/k_{\text{B}} = -0.55(\text{K})$ である[42]。また、 Mn^{2+} イオンクラスター内では $-4.3(\text{K})$ という報告がある[42]。第2近接交換相互作用定数は最近接のそれに比べて小さく、Type-IIIの反強磁性秩序が形成されている[59]。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ はFCC構造をとる為、このような反強磁性秩序によって、スピングラス相が出現することが予想される。実際に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ に於ては x が大きくなるにつれ、スピングラス相、次いで反強磁性相の存在がバルク結晶を用いた研究によって報告されている[42]。図2-13にGalazkaらによって作成された磁気相図を示す。パーコレーションの考え方で[60]、最近接原子によるパスが出来る組成($x \sim 0.16$)あたりからスピングラス相が出現している。このスピングラス相は Mn^{2+} イオンのクラスター間のスピングラス的なカップリングによって構成されていることが、中性子線を用いた実験によって明らかになっている[59]。また、 Mn^{2+} イオンクラスターの内部磁場には分布があることがESR等の実験から指摘されている[61]。図2-14は、その内部磁場の揺らぎによって線幅の広がった、 $\text{Cd}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}\text{Te}$ (# F 2) の Mn^{2+} イオン $3d$ 電子に起因した電子スピン共鳴(ESR)スペクトルである。 ΔH_{pp} は約370Gaussあり、これは組成によって変化する ΔH_{pp} の値として、従来の研究による報告値とほぼ等しいものであった。

このようなスピングラス的なカップリング、 Mn^{2+} イオンクラスターの内部磁場の揺らぎが励起子磁気ポーラロン形成を阻害することが報告されている[41]。また、この反強磁性的な Mn^{2+} イオンクラスター形成によって実質的なMnスピンの減少も予想される[45]。本研究では、 d 電子系の外部磁場に対する振る舞いを解析する際に、 $d-d$ 超交換相互作用は修正Brillouin関数の1つのパラメータに取り込んで扱った。その手順等は、<付録B>に示した。

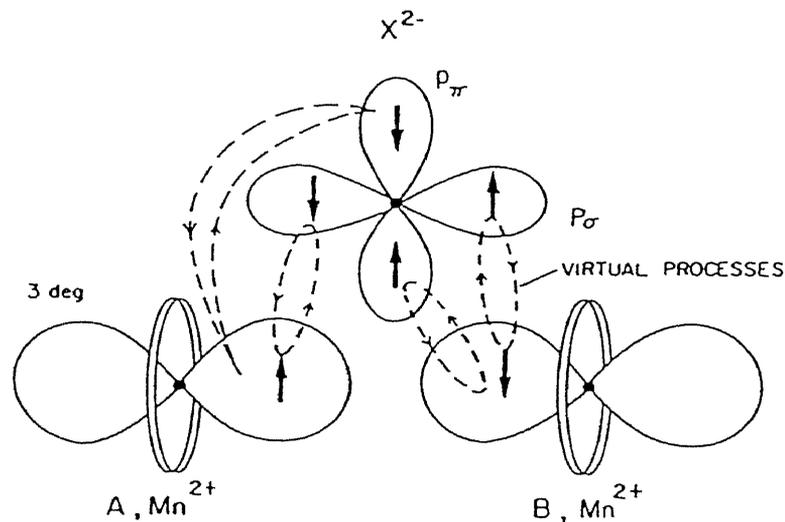


図2-12 $\text{Mn}^{2+} - \text{X}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 配置における $d-d$ 超交換相互作用の模式図[21]

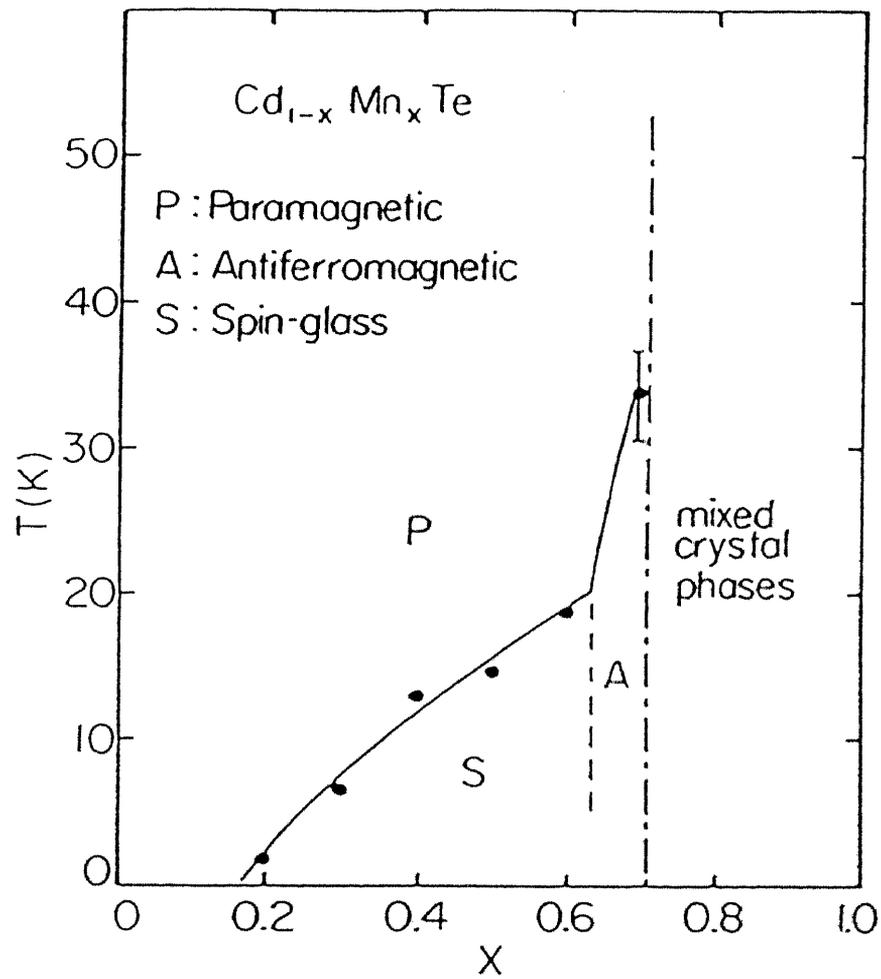


図2-13 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における組成比 x に対する磁気相図[42]

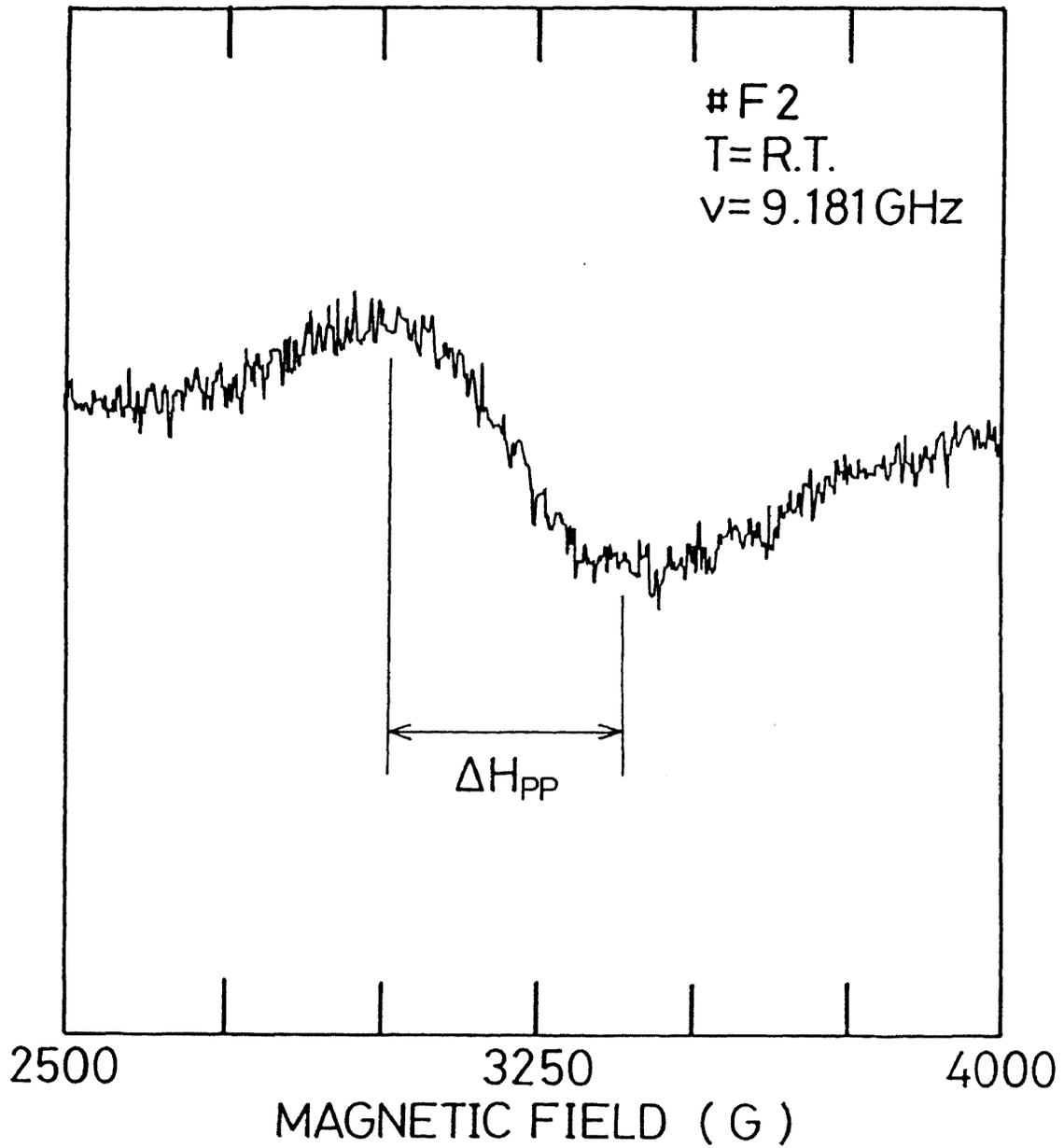


図2-14 $\text{Cd}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}\text{Te}$ (#F2) のESRスペクトル

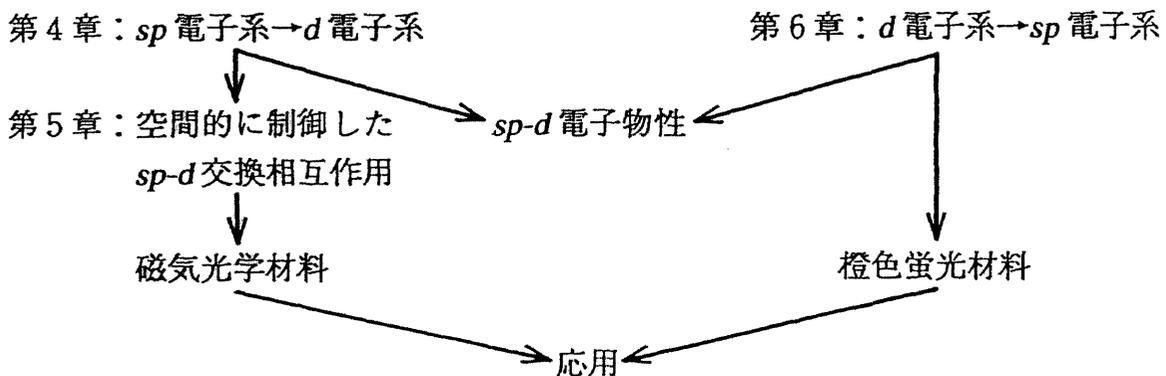
2-5 本研究の物理的背景

第2章で述べてきたように、Cd_{1-x}Mn_xTeにおけるMn²⁺イオン3d電子は、それ自身同士のスピンの超交換相互作用が働いており、バンドキャリアのスピンのsp-d交換相互作用、また、Teのp軌道とp-d混成するといった複雑な振る舞いを示す。更に、結晶場分裂したd電子準位間の遷移があることからd電子は本質的に局在していると考えられるが、これはp-d混成が大きいこととは単純には相容れない事実であり、d電子の扱いは一層難しいものになっている。

温度、磁場の影響は、これらの相互作用を通じてバンド電子に伝えられる。その様子を、本論文で対象になるものを中心に、本研究で明らかになった関係も含めて模式的に整理したものが図2-15である。sp-d交換相互作用とp-d混成の効果には、密接なつながりがあることを強調してある。図中に示したものの以外に重要なものとしては、磁気ポーラロンの寿命を決定する一つの要素であるバンドキャリアとフォノンの相互作用[48]、Mn²⁺イオン3d電子準位内の吸収と発光の差（ストークスシフト）の原因として考えられている3d電子とフォノンの相互作用[62]等が挙げられる。

序論でも触れたように、本研究では、励起子発光における磁気ポーロン効果、Mn²⁺イオンに関連した発光という2つの光物性に着目してCd_{1-x}Mn_xTeの電子物性を明らかにすることを一つの目的にしている。これは図2-15から明らかなように、sp電子系、d電子系それぞれの側から、sp電子系とd電子系間の相互作用を調べることに対応している。前者はCd_{1-x}Mn_xTeを半導体としてとらえ、後者は化合物蛍光母材としてとらえて、その光物性の研究を行ったものということも出来る。よって本論文第4章と第6章の内容は、以上のような観点から相補的な研究意義を持つ。

更に本研究では、sp-d交換相互作用を空間的に制御したCdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造において、この相互作用の励起子発光に与える影響を調べた。また、交換相互作用が短距離相互作用であることを利用して、超格子構造内の励起子の占める位置の評価も行った。これらの結果は第5章で述べるが、第5章を含めると、本研究は物理的な研究意義のみならず、磁気光学材料、また橙色蛍光材料としてCd_{1-x}Mn_xTeを用いるという応用を図るうえでも重要な研究意義があると考えられる。



<研究の流れを模式的に示したもの>

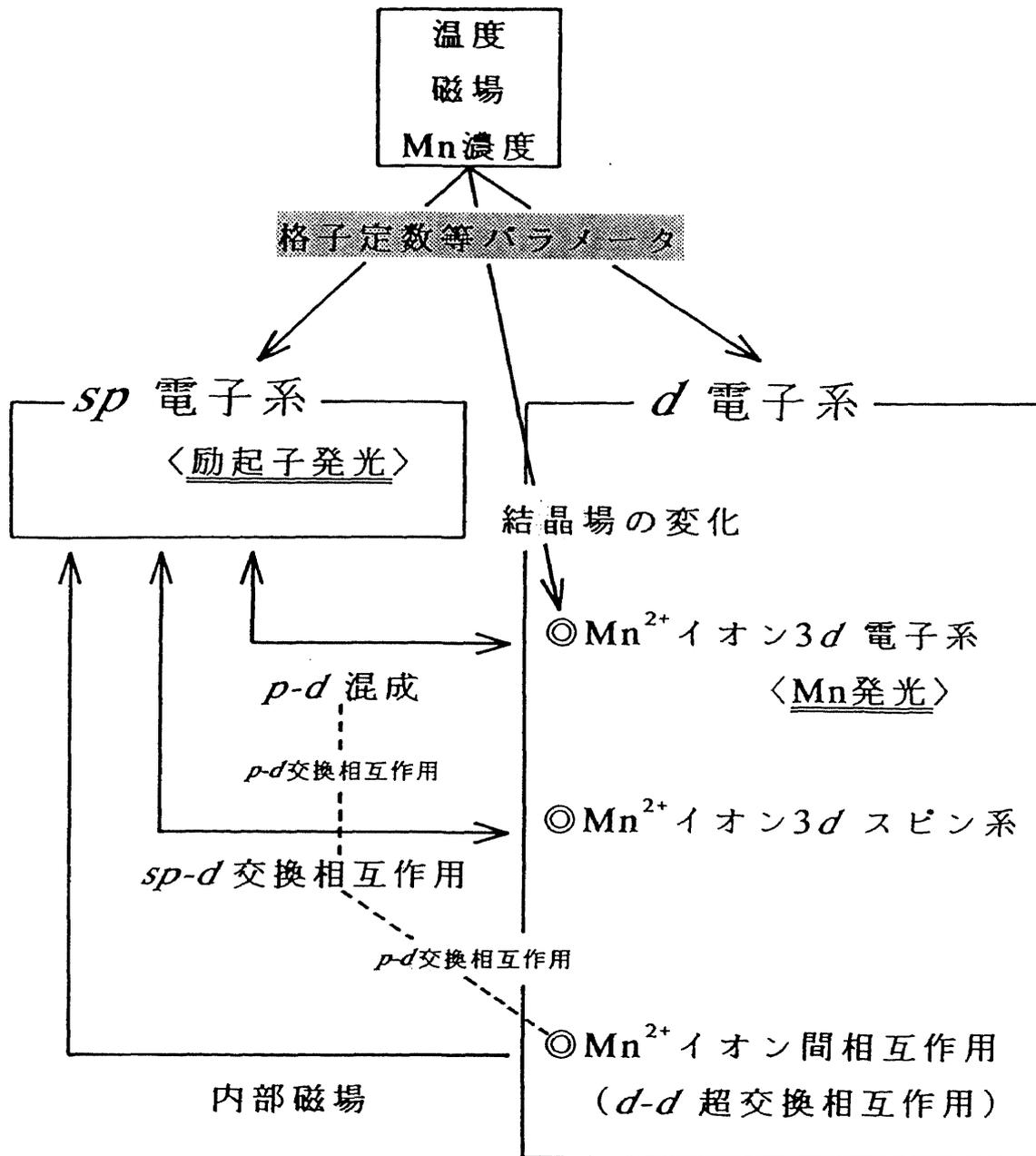


図2-15 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の電子物性< sp 電子系と d 電子系のつながり>

第 3 章 試料作製方法及 及び実験方法

3 - 1 MBE法による試料作製

3 - 2 パルス強磁場下における
磁気光学測定

3 - 3 時間分解発光測定

3-1 分子線エピタキシー (MBE) 法による試料作製

従来、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ はBridgman法、Traveling-Solvent法等によって作製されていた[40]。しかし、これらの方法に於ては、結晶の均一性、不純物の除去等に難点があり、必然的にそれらを用いた光物性測定には限界があった。一方、分子線エピタキシー (MBE) 法による結晶作製は、これらの問題を解決する手段として有力視されており、1984年にMBE法による結晶作製の成功が報告されると[63]、さらなる脚光を浴びることとなった。しかしながら、CdTe系のMBE法による結晶成長には、蒸気圧の制御などの難しい点があって、前述の問題が良質な試料を作製するうえで完全に解決されたわけではない。

MBE法の有効な点は、III-V族化合物半導体の研究においてよく知られており[15]、あえて列挙する必要もないが、特に以下の点で $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 試料の作製に有効であった。

- 1、超高真空下 ($\sim 10^{-9}$ Torr) でのプロセスである。
- 2、結晶成長をその場観察できる。
- 3、組成や不純物濃度の制御性がよい。
- 4、非熱平衡状態での成長である。
- 5、低温成長であり、成長速度を遅くすることが出来る。
- 6、原子レベルでの平坦な膜が出来る。

本研究では、良質な大面積基板が得られること、比較的安価であること、成長前の基板処理が容易であること、また、応用上の興味もあって、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ エピタキシャル成長用の基板としてGaAsを用いた。その際、1、2の特徴によって最適な結晶成長条件を見つけることが出来た。また、3の特徴によって、従来この系に特徴的に多量に含まれていた中性アクセプター不純物の量を減らすことが出来、第4章で扱うような自由励起子発光が支配的に観測される試料を作ることが出来た。更に、第6章では Mn^{2+} イオンに関連した発光の起源が明らかにされるが、それにおいてもMBE法による結晶成長の制御性の良さが活かされた。6-4節でZincblende型MnTeの光物性についての実験結果を示すが、MnTeは他の結晶成長法で作製するとNiAs型の結晶構造をとり[64]、Zincblende型MnTeは非熱平衡状態での結晶成長方法でなければ得られない物質である[9]。これはまさに、4の特徴が活かされたものであると言える。5、6に関しては、III-V族化合物半導体を用いた超格子構造の作製で、その効用が確認されているが、CdTe/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超格子構造作製においてもMBE法は有力な手段であった。

本節では、本研究で用いたMBE装置について簡単に述べ、続いて $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 及びCdTe/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超格子構造作製の一例を示す。

3-1-1 MBE装置

本研究に使用したMBE装置は、日本真空製MBC-300Xである。図3-1、図3-2に装置の概略図を示す。装置は試料準備室、成長室の2室構成であり、各室はゲートバルブによって、分離、独立している。図3-3に真空系排気系統図を示す。準備室の排気は、ターボポンプ (N_2 :190 l/s)、成長室の排気はイオンポンプ (N_2 :16 l/s × 16対)で行った。

成長室には4つのKnudsenセル (及びHgセル) があり、本研究では3つのKnudsenセルにCdTe、Te、Mnを蒸発源として入れてMBE成長に用いた。それぞれの規格は、以下の通りである。

CdTe : 住友金属鉱山製 ($\geq 10^2 \Omega m$)

Te : 大阪アサヒメタル製 (6N)

Mn : Johnson Matthey製 (4N)

図3-4にCdTeの蒸気圧相図を示す[65]。Cdは原子で、Teは分子状で蒸発することが知られており[66]、図からわかるようにそれぞれcongruent evaporationの関係になっている。また、CdTeのある温度での蒸気圧 (例: $\sim 10^{-8}$ Torr at 350°C) は、Cd、Teそれぞれの蒸気圧 ($> 10^{-2}$ Torr) より非常に低いので、基板に到達したCd、Te₂はCdTe化合物にならないかぎり再蒸発してしまうと考えてよい。以上のような理由から、CdTeを蒸発源として選んだ。実際には特に成長温度が1 Å/sを超えた場合、Te抜けと思われるエピタキシャル成長相の荒れが見られたので、Teビームを同時照射している。また、Cd_{1-x}Mn_xTe成長の為にMnビームを照射するときも、付加的なTeビームが必要となる。各セルの典型的な作動温度はCdTe (450~500°C)、Te (280~330°C)、Mn (720~800°C) である。セルシャッターは圧空システムで開閉出来るようになっており、超格子作製時には、パソコンを用いてシャッター開閉動作を制御した。Knudsenセルの温度制御はPBNるつばの底に接触させたタングステンレニウム熱電対からの信号を用いてPID制御で行った。基板ホルダー (モリブデン製) も同様に温度制御を行ったが、更に基板表面の温度は赤外放射温度計 (チノー製IR-AP: PbS検出器) を用いて校正を行った。

成長室には反射高エネルギー回折 (Reflection High Energy Diffraction: RHEED) 装置、水晶振動子膜厚計が装備されている。

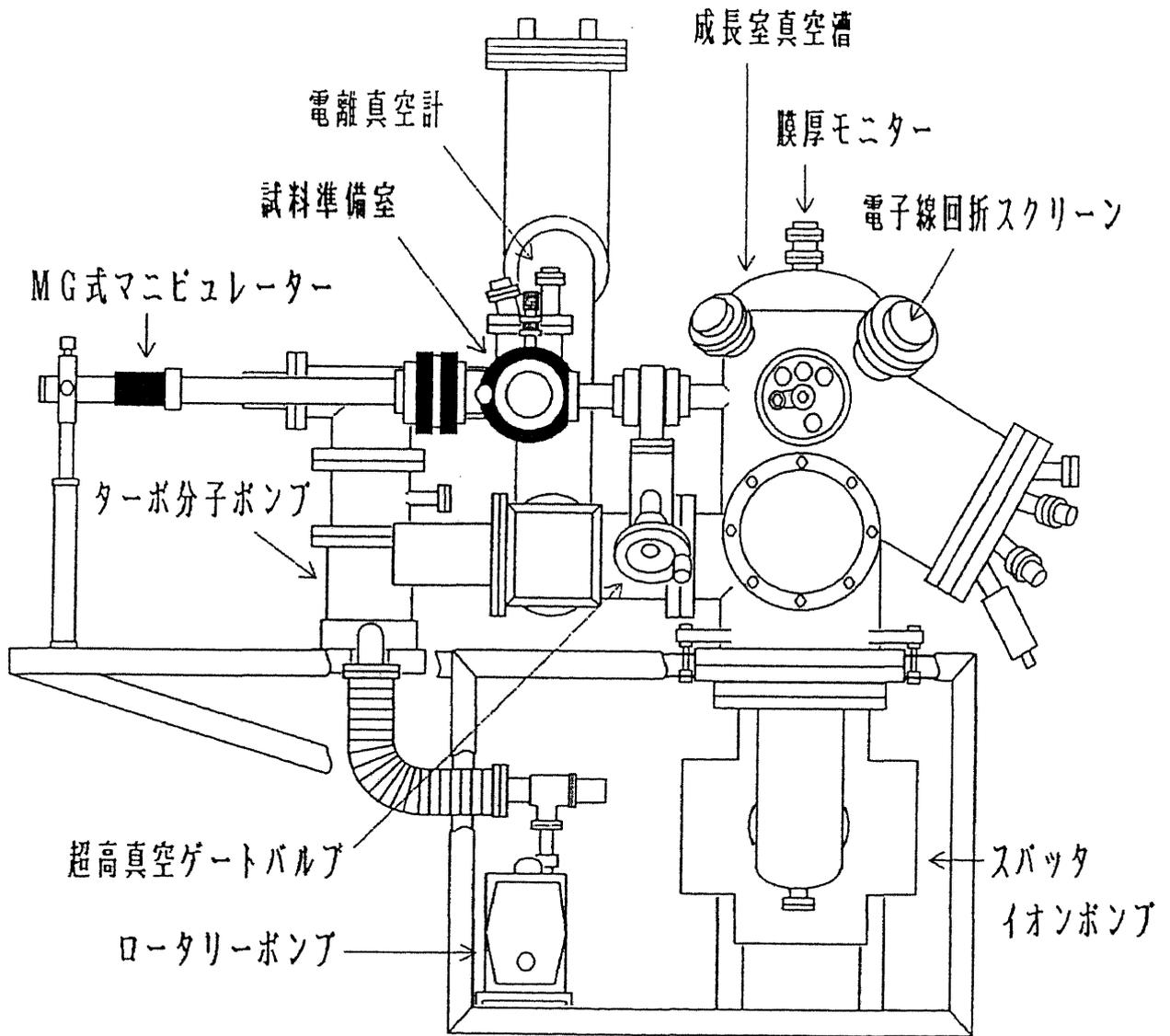


図3-1 MBE装置側面図

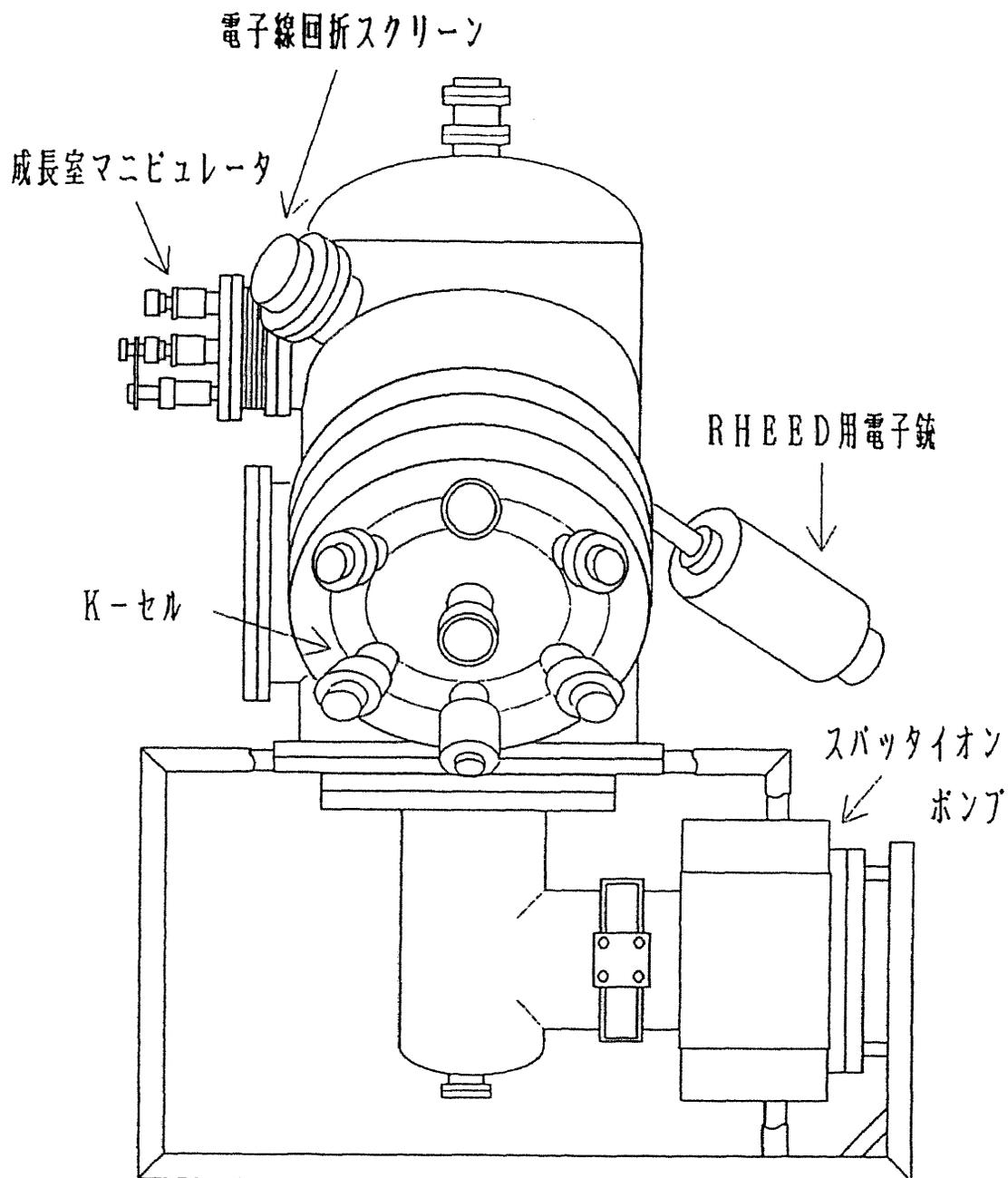
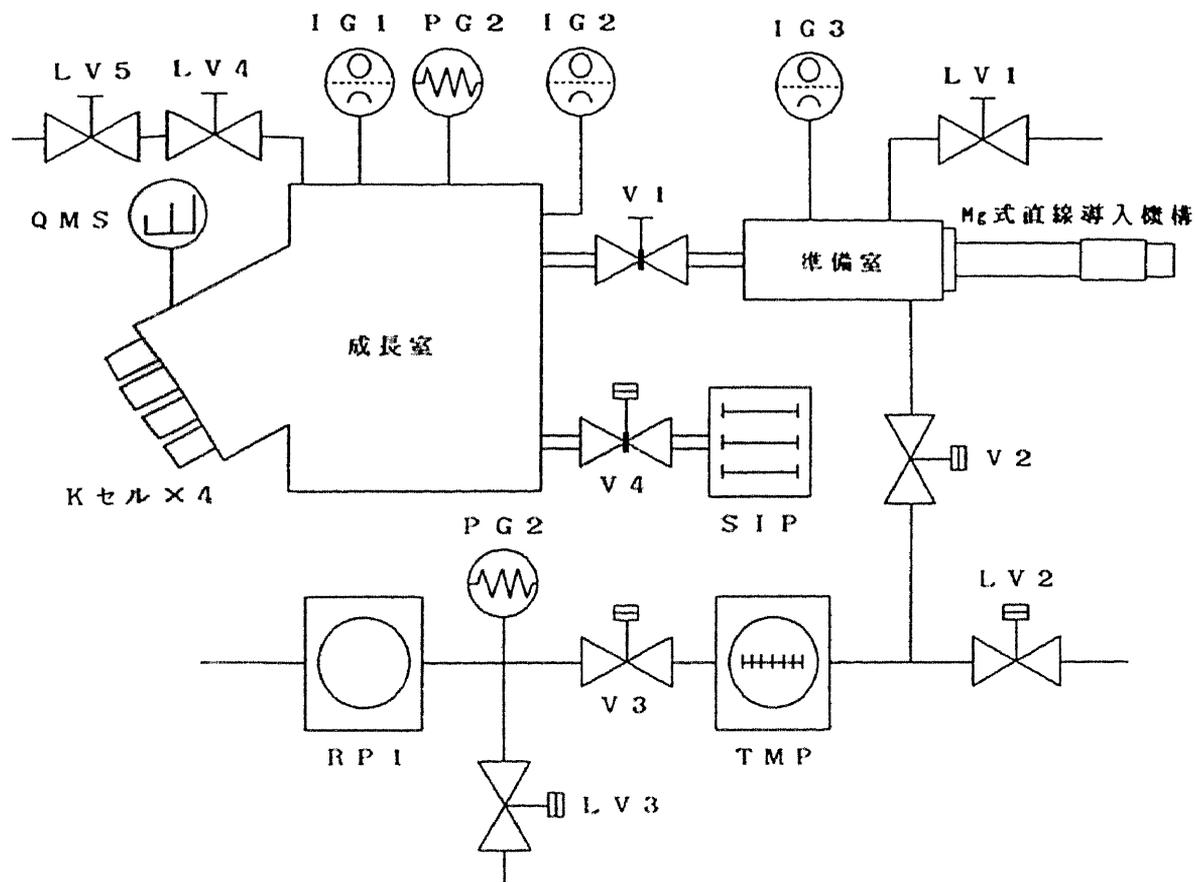


図3-2 MBE装置正面図



- V 1 ~ V 4 : ゲートバルブ
- L V 1 ~ L V 5 : リークバルブ
- R P 1 : 油回転ポンプ
- T M P : ターボ分子ポンプ
- S I P : スッパタイオンポンプ
- I G 1 ~ I G 3 : 電熱真空計
- P G 1 , P G 2 : ピラニ真空計
- Q M S : 質量分析計

図3-3 MBE装置真空系排気系統図

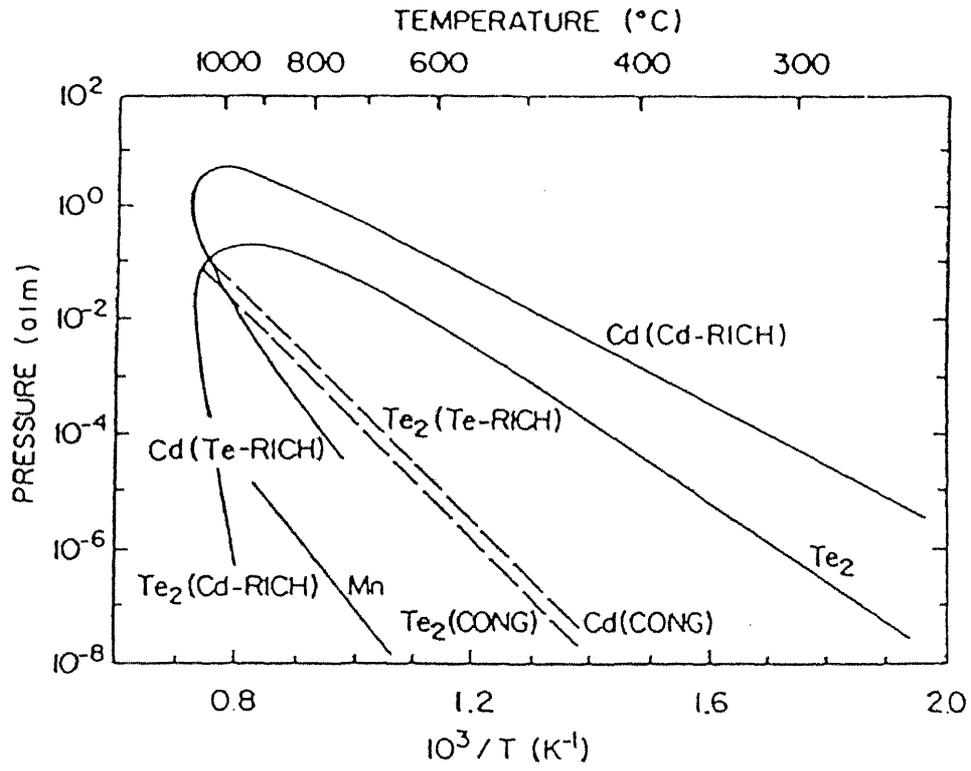


図3-4 CdTeの蒸気圧相図[65]

3-1-2 試料作製方法

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 及び $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超格子構造は、 $CdTe$ をバッファ層として $GaAs(100)$ 基板上にエピタキシャル成長させた。以下に成長前の基板処理、成長方法の順で試料作製方法の典型例を述べる。

$GaAs(100)$ 基板は、 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:1$ エッチング液でウェットエッチングを行った後、モリブデン製基板ホルダーにインジウムで接着し、真空槽内に入れた。この時のRHEEDパターンはスポットパターンであった。

次に成長室内で基板を約 $650^{\circ}C$ まで加熱し、サーマルクリーニングを行った。この際、 $500\sim 650^{\circ}C$ の温度範囲内に基板があるときは、 $10^{-6}Torr$ 台の Te ビームを照射した方が表面の荒れが少ないことがわかったので、本論文で取り上げる試料は、すべてこの方法でサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニング後のRHEEDパターンはストリークパターンであった。図3-5に $CdTe$ バッファ層成長までのプロセスを示す。 Te ビーム照射によって表面の荒れが軽減される機構は不明であるが、 $Ga-Te$ 結合は非常に出来やすく、それに対し $Te-Te$ 結合は出来にくいという実験結果が報告されているので[67]、それらの事が関係している可能性がある。

$GaAs(100)$ 基板上に $CdTe$ をヘテロエピタキシャル成長させる場合、 $CdTe$ は $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 両方向に成長させることが可能で、この機構に関しては幾つかのモデルが提案されている[22,23]。本研究でも、

- (1) サーマルクリーニングで $GaAs(100)$ のRHEEDパターンが (3×1) になった場合
- (2) $GaAs(100)$ に直接 $\sim 2\text{\AA}/s$ 程度の速さで $CdTe$ を成長させた場合
- (3) $GaAs(100)$ に $Cd_{1-x}Mn_xTe$ をバッファ層なしで成長させた場合

に、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ が $\langle 111 \rangle$ 方向に成長することが明らかになったが、良質な試料が得られなかった為、 $CdTe(100)/GaAs(100)$ の様に $\langle 100 \rangle$ 方向に成長する条件で試料を作製した。なお、成長中のバックグラウンドの真空度は $2\sim 4\times 10^{-9}Torr$ であった。

図3-6はこのようにして得られた $Cd_{0.78}Mn_{0.22}Te$ (# F 2) の成長終了後のRHEEDパターンである。 Te のまわりこみによってスクリーンの輝度が落ちて見にくくなっているが、 (2×1) パターンが出ていることがわかる。

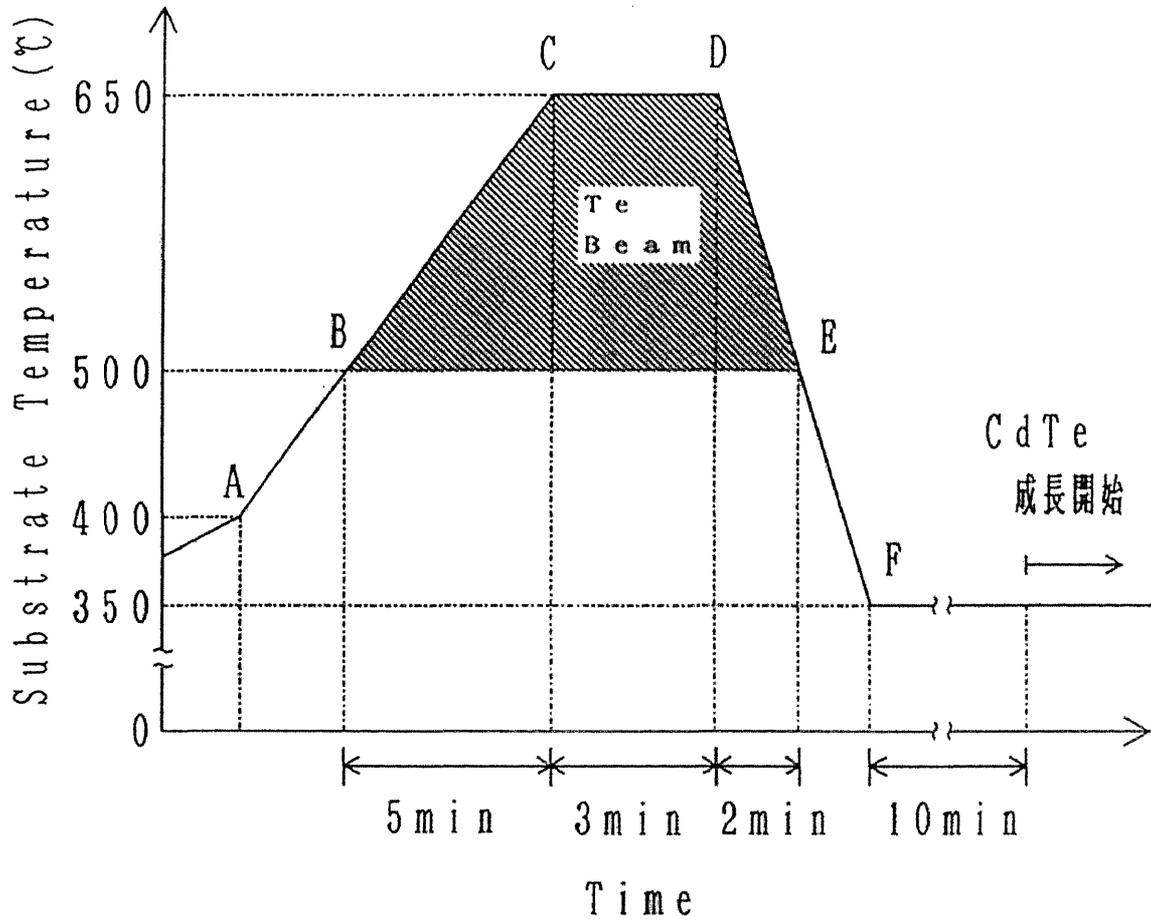
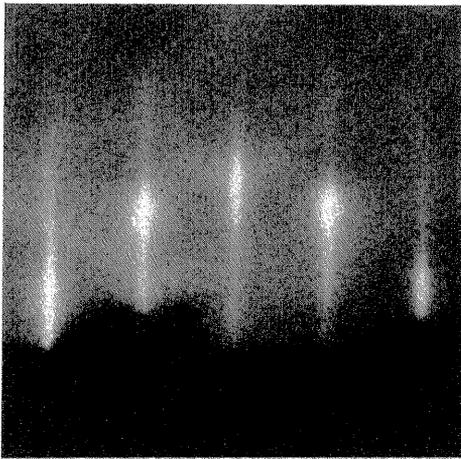
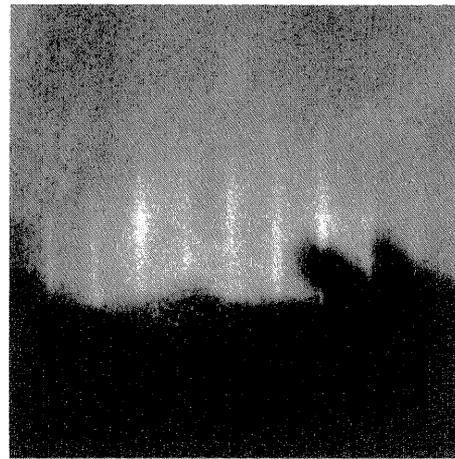


図3-5 GaAs基板サーマルクリーニング手順



[011]



[011]

図3-6 $\text{Cd}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}\text{Te}$ (# F 2) 成長後のRHEEDパターン
写真の下に電子線の入射方向を示す

3-2 パルス強磁場下における磁気光学測定

磁気光学効果の測定は、励起子についての様々な情報を与えるという点で有力な研究手段である。特に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ においては、そのキャリアは Mn^{2+} イオンとの $sp-d$ 交換相互作用を通じて磁場の影響を受けるので、磁場を加えた時の励起子の振る舞いを調べることは、その交換相互作用についての情報を得ることが出来る非常に有力な手段である。更に、超格子構造の研究においては、エネルギーバンド構造によって空間的に閉じ込められたキャリアをさらに磁場を加えることで選択的に閉じ込めることが出来、バレンスバンドオフセットの値、キャリアの閉じ込め効果による励起子の束縛エネルギーの増加等の見積りに有力な手段となる。

Mn^{2+} イオンのスピン間相互作用 ($d-d$ 超交換相互作用) も考慮して $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の励起子の光物性を調べる為には、少なくとも40テスラ程度の磁場が必要であるが、30テスラ以上の強磁場はパルスの方法で初めて発生可能となる。本研究では、東京大学物性研究所超強磁場施設の非破壊パルスマグネットを用いて磁気光学測定を行った。この方法では最高発生磁場は50テスラであり、一巻きコイル法等に比べ劣っているものの、磁場のパルス幅が長く ($\sim\text{msec}$)、分光測定が容易に行えるという利点がある[68]。

図3-7に磁気光学測定系のブロックダイアグラムを示す。パルスマグネットはクライオスタット内で77Kまで冷却され、これに300KJコンデンサーバンクから放電を行うことにより正弦的なパルス磁場が発生する。光源として反射測定にはXeフラッシュランプ、発光測定にはArレーザーを用いた。それぞれの光は光ファイバーによってクライオスタット内に導入され、反射光/発光はもう1本の光ファイバーを通して分光器に導かれる。分光器はツェルニータナー形、焦点距離320mm、回折格子は300grooves/mm、ブレイズ波長5000Åのものを用いた。サンプルホルダー先端はスペクトルをFaraday配置 [$B \parallel z \parallel k$]、Voigt配置 [$B \perp z \parallel k$] (B : 磁場、 z : 試料面に垂直な法線ベクトル、 k : 励起光/反射光/発光の波数ベクトル) 双方で測定できるようにサンプルを取付けられる構造にしてある。発光測定はどちらの場合ともBackscattering配置で測定した。パルス磁場下での光学測定である為、分光記録にはOMA (Optical Multichannel Analyzer) を用いた。磁場波形頂上付近でOMAのゲートを1msec開き、それに光源を同期させることでスペクトルを得ている。なお、OMAゲートを開いている間の磁場変化は40テスラ印加時でも3%以下である。

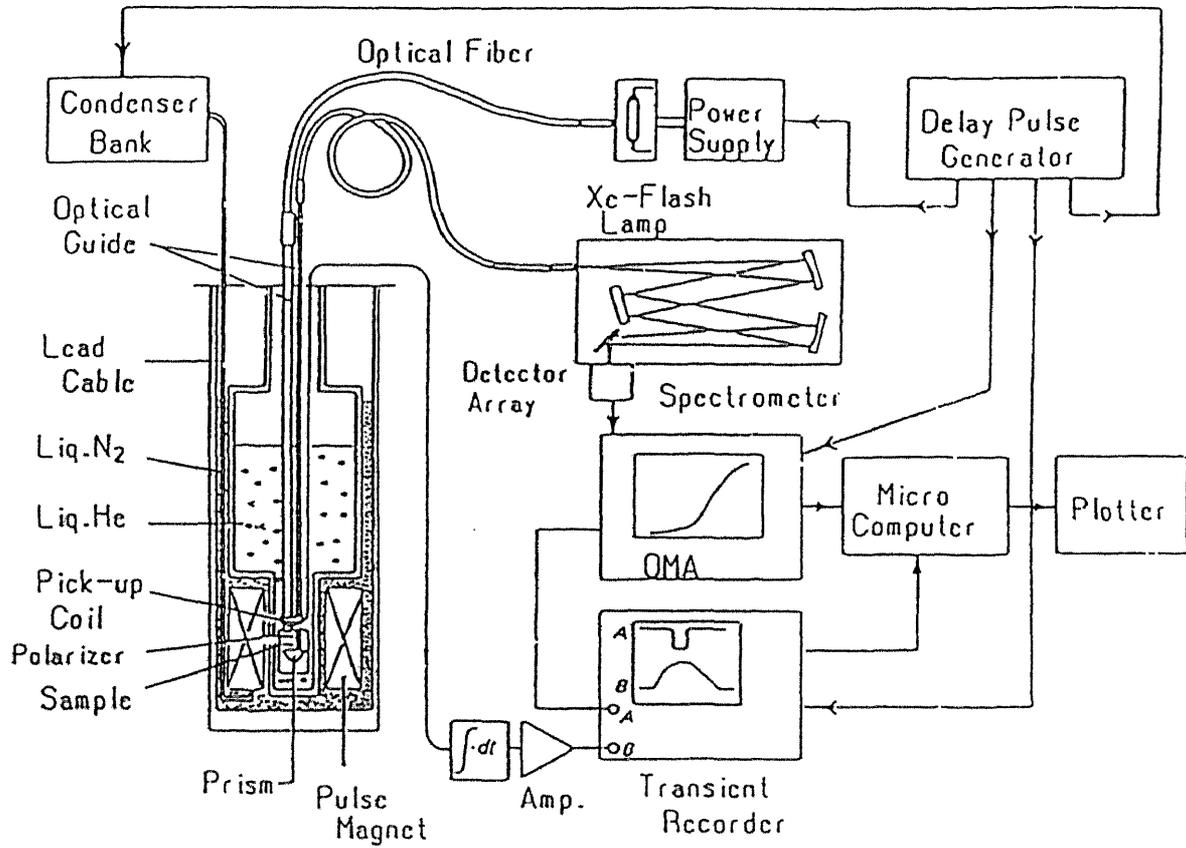


図3-7 磁気光学測定系ブロックダイアグラム[68]

3-3 時間分解発光測定

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ において光励起されたキャリアがMnスピンの散乱されるスピン緩和時間は1psec以下であると報告されている[69,70]。また、Mnスピン間の相互作用によるMnスピンそのものの緩和時間は μsec オーダーと予想されている[71,72]。一方、励起子の輻射寿命はnsecオーダーであり[40]、混晶のポテンシャル揺らぎに励起子が局在する過程もnsecオーダーと報告されている[40,50]。第2章で述べたように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では電子、正孔スピンのMnスピンと交換相互作用をする事によって励起子磁気ポーラロンが形成される。励起子はボーア半径内のMnスピンを整列させ、磁気ポーラロン状態が形成されるが、この形成に要する時間は数十～数百psecのオーダーであると報告されている[40,47-50]。本研究に於ては、励起子のダイナミクスを明らかにする目的があるので、サブナノ領域で時間分解発光測定を行った。この時間領域での時間分解発光測定は、励起子が磁気ポーラロンを形成してそれ自身のエネルギーを下げていく過程をリアルタイムでとらえることが出来るので、その点で非常に有効な手段である。

図3-8に時間分解発光測定系全体のブロックダイアグラムを示す。図に示すように、光励起は、CWモードロックNd:YAGレーザー励起R6G色素レーザーを用い、繰り返し周波数76MHz、パルス幅5psecの波長約6000Å、 $\sim 30\text{mW}/\text{cm}^2$ の励起光にて行った。発光は、Backscattering配置で集光し、焦点距離750mm、1200grooves/mm、ブレイズ波長5000Åの回折格子で波長分解した後、ストリークカメラによって時間分解スペクトルを得た。最終的なこの測定系の時間分解能は、約50～80psecである。

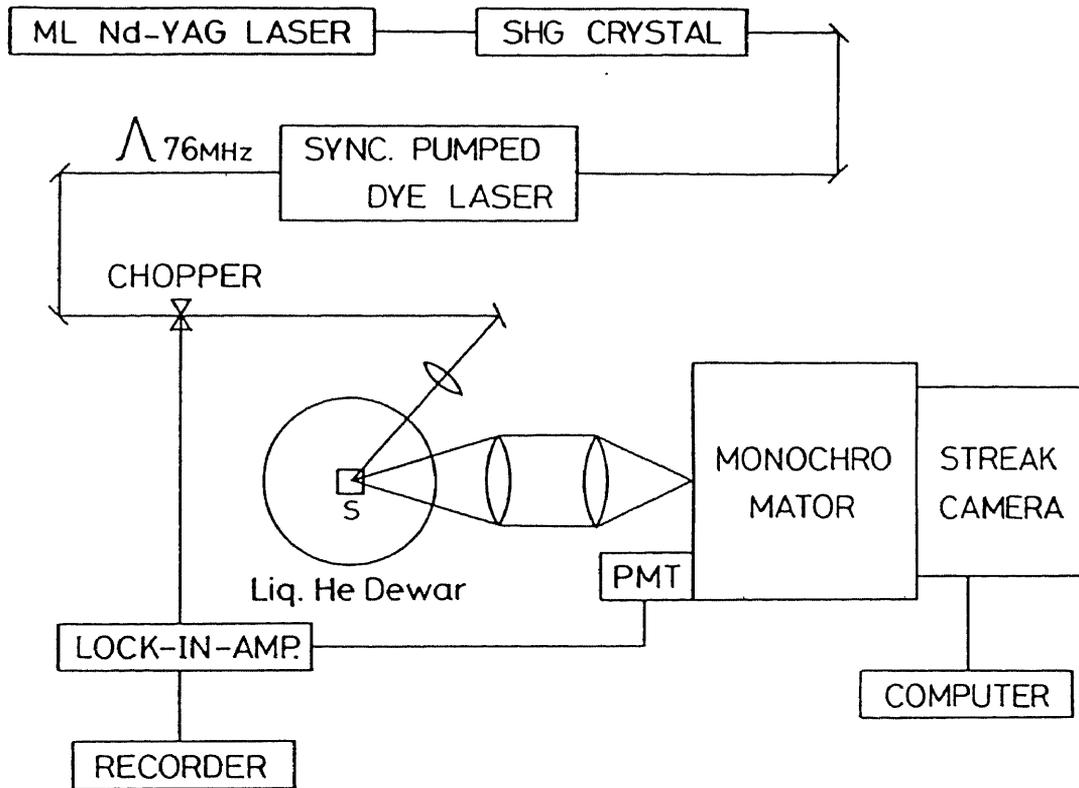


図3-8 時間分解発光測定系ブロックダイアグラム

第4章 励起子磁気ポーラロン

<励起子発光における

sp-d 交換相互作用 >

4 - 1 序論

4 - 2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \cong 1\%$) における
励起子磁気ポーラロン

4 - 3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 4\%$) における
励起子磁気ポーラロン

4-1 序論

自由励起子によって形成される励起子磁気ポーラロン (FMP) は、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ において、その観測の可能性が論じられてきたが[41]、実験的にはまだ観測されていなかった。その理由としては、次の2つが考えられる。

(1) 従来の研究では、通常の結晶成長法を用いて作製した場合、as-grownで $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度のアクセプター不純物を含んでいる $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ しか得られていなかった[39,40]。その為、その様な試料の発光スペクトルは、 $x < 5\%$ の領域では、中性アクセプターに励起子が束縛された(A^0, X)発光が支配的なものとなり[39-41]、不純物中心に束縛された磁気ポーラロン (BMP) しか観測できなかった。

(2) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は混晶であるため、 Cd^{2+} イオンを置換する Mn^{2+} イオンの統計的な分布の揺らぎによってバンド端が揺らいでいる。その為、 $x \geq 5\%$ の領域では、このポテンシャル揺らぎに局在した励起子の発光が支配的になり、このような局在励起子によって形成された磁気ポーラロン (LMP) しか観測できなかった[39-41]。さらに磁気ポーラロン形成と励起子の局在とが同じ時間領域で起きることから、前者の動的挙動のみを取り出して調べることが困難であった。

そこで本研究では、 $x < 5\%$ の試料を用いることで(2)の影響を小さくし、MBE成長条件を最適化することで(1)の問題を解決して、自由励起子発光が支配的になる試料の作製を行った。また、従来の研究においては曖昧であった $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルの同定を、図4-1の様な構造を持つ試料を作製し、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルと、従来の研究によってその同定が詳しく行われている CdTe の発光スペクトルとを比較することで行った。図4-1の様に $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ エピタキシャル層の厚みを比較的薄くした構造を用いれば、同様な結晶作製条件で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ エピタキシャル層と CdTe バッファ層からの発光を、同時に観測することが出来る。

4-2節では、そうして得られた自由励起子発光が支配的な $x \cong 1\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ におけるFMPについて論じる。自由励起子発光が支配的な $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の作製は、この系をデバイスとして用いる際には、残留不純物の少ない結晶を得ることが必要不可欠であることから、応用上も重要な意義を持つ。また、4-3節では、同一試料内で局在励起子、束縛励起子による発光が同程度の強度で観測できるように作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)におけるLMPとBMPの形成プロセスの比較について述べる。(2)の効果は試料依存性が強いので、同一試料内でこれら2つのダイナミクスを比較することは非常に重要であるが、従来の研究では、この組成域においては束縛励起子発光が支配的に観測される試料しか得られていなかったことから、その比較がなされていなかった。LMP、BMPのダイナミクスを比較することによって、励起子磁気ポーラロンに関する詳しい知見が得られると期待される。更に、それぞれの試料について、励起子及びMnスピンの基礎的な物性を明らかにしておくために行った、磁気光学測定等によるキャラクタリゼーションの結果を各節の初めに示す。

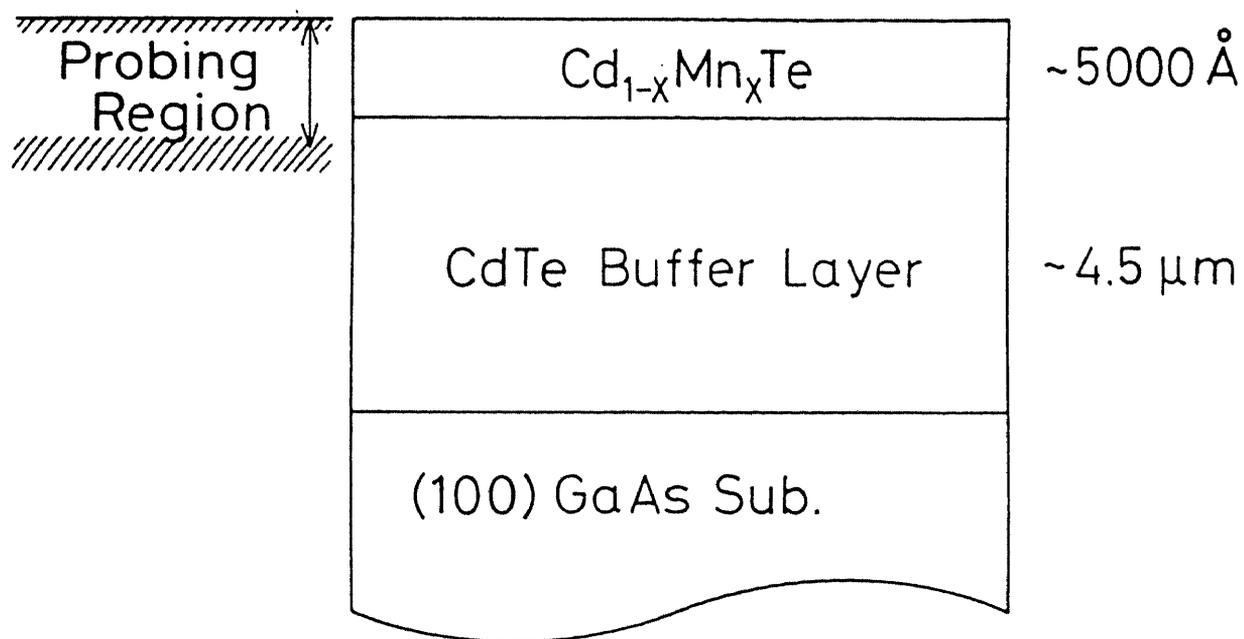


図4-1 第4章で扱う試料の断面図

第4章 励起子磁気ポーラロン

4-2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \cong 1\%$)における励起子磁気ポーラロン

4-2-1 キャラクターゼーション

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.4\%$) on CdTe on GaAs (# F 3)、及び $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.3\%$) on CdTe on GaAs (# F 4) の4.2Kにおける発光スペクトルを破線で図4-2に示す。この発光スペクトルは、励起光として強度約 $1\text{W}/\text{cm}^2$ のArレーザー 5145\AA 線を用い、同期式単一光子測定法で測定した。それぞれの試料を作製した際の基板温度 T_s を図中右上に記した。4.2KにおけるCdTeのエネルギーギャップは $1.606\text{eV}(\cong 12950\text{cm}^{-1})$ であり[73]、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では x とともにエネルギーギャップは増加するので[8]、図中 12950cm^{-1} より高エネルギー側が $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ からの、低エネルギー側がCdTeからの発光スペクトルである。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は混晶でありその発光線は不均一幅を持つため[53,54,74]、発光線の重なりをスペクトル分離したく付録A>。その結果を実線で示す。不均一幅を持った発光スペクトルはガウス型曲線になることが予想されるが、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のスペクトルもローレンツ型曲線でフィッティングを行ったほうが最小2乗誤差が小さかった。これは、組成が約1%と小さいことが原因と考えられる。

次に、CdTeの発光スペクトルの同定を、従来報告されている研究結果との比較によって行う。

- line-a、a' : CdTeとGaAsの格子定数の差が原因となった格子歪みは、 $5\mu\text{m}$ 以上CdTeを成長した場合でも表面まで残っていることが報告されている[18]。その歪みによって分裂した重い正孔と電子による自由励起子、 X_{hh} 、と軽い正孔と電子による自由励起子、 X_{h} 、がそれぞれline-a、a'として観測されると同定される。分裂エネルギー幅はそれぞれ 3.3meV 、 4.0meV であり、報告値とほぼ同じ大きさである。
- line-b : In不純物等によって形成された中性ドナー[75]に束縛された励起子による発光、 (D^0, X) 、と同定される[31,35]。
- line-cl : 中性アクセプターに束縛された励起子による発光、 (A^0, X) 、と同定される[31]。# F 3において、line-clが分裂しているのは j - j couplingによるものと考えられるが[32]、その分裂幅 1meV が報告値より大きいため、2種類の中性アクセプターにそれぞれ束縛された励起子による発光である可能性もある。
- line-c2 : Cuによって形成された中性アクセプターに束縛された励起子による発光と同定される[33,35]。
- line-d : 基板温度が高い試料で観測されることから、欠陥に束縛された励起子、 (Defect, X) 、による発光と同定される[35]。

CdTeの発光スペクトルにおいて、# F 3では自由励起子発光、# F 4では (D^0, X) 発光の強度が強いことと比較して、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のスペクトル分離した発光線の同定を以下のように行った。

- line-A : 自由励起子による発光

line-B : (D⁰, X)発光
 line-C : (A⁰, X)発光

Cd_{1-x}Mn_xTeにおいては不均一幅があることによって、CdTeの発光スペクトルにおいて観測されたような、歪みによる自由励起子発光線の分裂、c1とc2の分裂は観測できなかった。以上の結果は、表4-1に整理した。図4-2中に”RE”と記した矢印は同一試料で観測された反射端位置であり、それぞれline-Aとほぼ同じ位置にあることから表4-1に示したCd_{1-x}Mn_xTeの発光スペクトルの同定は、反射端測定からも支持される。特に、#F3のように、自由励起子発光が支配的に観測されるCd_{1-x}Mn_xTeは本研究によって初めて得られたものである。

表4-1 Cd_{1-x}Mn_xTe (x ≒ 1%) 及び CdTeの発光スペクトル同定結果
 () 内は発光ピーク位置

Cd _{1-x} Mn _x Te			CdTe			Assignment
Notation	Energy Shift from line-A (meV)		Notation	Energy Shift from line-a (meV)		
	# F 3	# F 4		# F 3	# F 4	
			a'	3.3	4.0	Free Exciton related to Light Hole
A	(1617.8	1615.9)	a	(1595.7	1595.7)	Free Exciton related to Heavy Hole
B		-2.4	b	-2.4	-2.5	Exciton bound to Neutral Donor
C		-4.6	c1	-3.9	-4.6	Exciton bound to Neutral Acceptor
				-4.9		(Split caused by j-j coupling)
			c2	-6.6	-6.5	Exciton bound to Neutral Acceptor
			d		-10.2	Exciton bound to Defect or Impurity-Defect Complex

#F3で自由励起子発光が支配的に観測された理由を明らかにするため、CAMECA-IMS3Fによる2次イオン質量分析法(SIMS)を用いて、深さ方向の不純物及び組成分析を行った。その結果を図4-3に、また#F3、#F4とMBE成長に用いたソースCdTeの、CuとInのSIMS yieldの相対強度比を表4-2に示す。#F3においては、CuのSIMS yieldは検出限界程度であったので、図4-3には示していない。また、CdTe系において浅い不純物準位を形成することが知られている、Li、NaといったI族元素、Ag、Auなどの遷移金属、Clなどのハロゲン族元素等も検出限界以下であった。さらに図4-3から明らかのように、InはGaAs/CdTe界面、及び試料表面に偏析しており、MBE成長中の基板温度で、Inが試料内を~μm/hour程度の速度で拡散していることが予想される。

ソースCdTeの発光スペクトルは、従来の研究で報告されている(A⁰, X)発光が支配的なもので、line-c2に対応する(A⁰, X)発光の強度が、自由励起子発光、(D⁰, X)発光の強度

に比べて数十倍大きいものであった(図4-4)。それに対し、図4-2で明らかなように(A⁰, X)発光の強度はMBE法によって作製した試料においては小さくなっており、これらのことを、表4-2に示したCuのSIMS yieldと比較すると、MBE法で作製した試料ではCdTeソースに比べて、Cu不純物の量が少なくなっていることが、(A⁰, X)発光が小さくなっていることの原因と考えられる。即ち、(Cu⁰, X)発光と同定されたline-c2の強度が小さいことで、通常の結晶成長法で作製した試料とは異なり、自由励起子発光、(D⁰, X)発光が支配的に観測されるようになったと考えられる。Cu不純物はバルク結晶成長中に容易にCdTe中に取り込まれることが知られているが、# F 3、# F 4でCu不純物の量が少ない原因として、CdTeのKnudsenセル温度が約400℃とCuの融点(約1085℃) [76]に比べて非常に低いため、CdTeソース中にCuが残ってMBE成長する試料にはそれが取り込まれないのではないかと考えられる。

表4-2 # F 3のyieldを1とした、# F 4、CdTe SourceのCuとInの相対yield比、及び、CdTe発光スペクトルにおける各発光線の強度比

Sample	Cu-yield	In-yield	I((A ⁰ , X))/I(Free)	I((D ⁰ , X))/I(Free)
# F 3	1	1	~0.2	~0.4
# F 4	1	~10	~0.3	~0.8
CdTe Source	~20	≤1	~200	~10

基板温度の高い# F 4の方が、# F 3に比べてInのSIMS yieldが高いことは、サンプルホルダーとGaAs基板との間の熱接触、及び固定に用いているInが基板温度が高いため試料中に多く取り込まれたと考えることができる。line-bは(In⁰, X)若しくはIn-Defect Complexに束縛された励起子による発光である可能性が高いので[77,78]、図4-2でline-bの発光強度が# F 4の方が# F 3より大きいことは、InのSIMS yieldの大小と比較して矛盾がない。

以上を整理すると、# F 3の様に自由励起子発光が支配的な試料を得ることができたのは、MBE成長中に(A⁰, X)、(D⁰, X)発光の起源となるCu、In等の不純物が結晶中に取り込まれるのを防ぐことが出来て、基板温度の最適化によって(Defect, X)発光の起源となるような欠陥が結晶中に出来ないようになったためと考えられる。

図4-5に、# F 3におけるCd_{1-x}Mn_xTeとCdTeの自由励起子反射端の磁場依存性を示す。〈付録B〉の(B-3)式によりパラメータフィッティングした結果は図中実線で示した。用いたパラメータの値を次に記す。

第4章 励起子磁気ポーラロン

$$\begin{aligned} \text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} (x=1.4\%) : \mu &= 0.08m_e \\ S &= 1.9 \\ T_0 &= 0 \text{ (K)} \\ \text{CdTe} : \mu &= 0.08m_e \\ S &= 0 \end{aligned}$$

m_e は自由電子の質量である。CdTeの励起子の有効質量は報告値とほぼ同じであり[73]、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ においてもその値に変化がないことがわかった。fcc結晶格子中に分布した Mn^{2+} イオンのうちsingletであるものの確率は $(1-x)^{12}$ と求められるが[79]、 $x=1.4\%$ としてその値を計算し、 Mn^{2+} イオン3d電子の全スピン2.5とそれとの積、 $2.5(1-x)^{12}$ で Mn^{2+} イオンがpair等を作ることによるMnスピンの見かけ上の減少分を差し引いたsinglet-Mnスピンの大きさ、 S_{cal} 、を見積ると、2.1となり、図4-5のフィッティングパラメータとほぼ等しくなる。この値と、 $T_0=0$ (K)であることは矛盾するようであるが、Mn組成が小さいため、 $x=1.4\%$ ではMnスピンはほぼsingletかpairである (図4-6) ことから、この組成ではMnスピンの感じる内部磁場による補正は、実験誤差内で無視される大きさであることを実験結果は示していると考えられる。更に、この磁場範囲において、singlet-Mnスピンの磁場依存性に対する、pair以上のMnクラスターによって生じている内部磁場の影響は小さいと予想されることから、励起子磁気ポーラロン形成によって整列するMnスピンはsingletスピンであると考えられる。

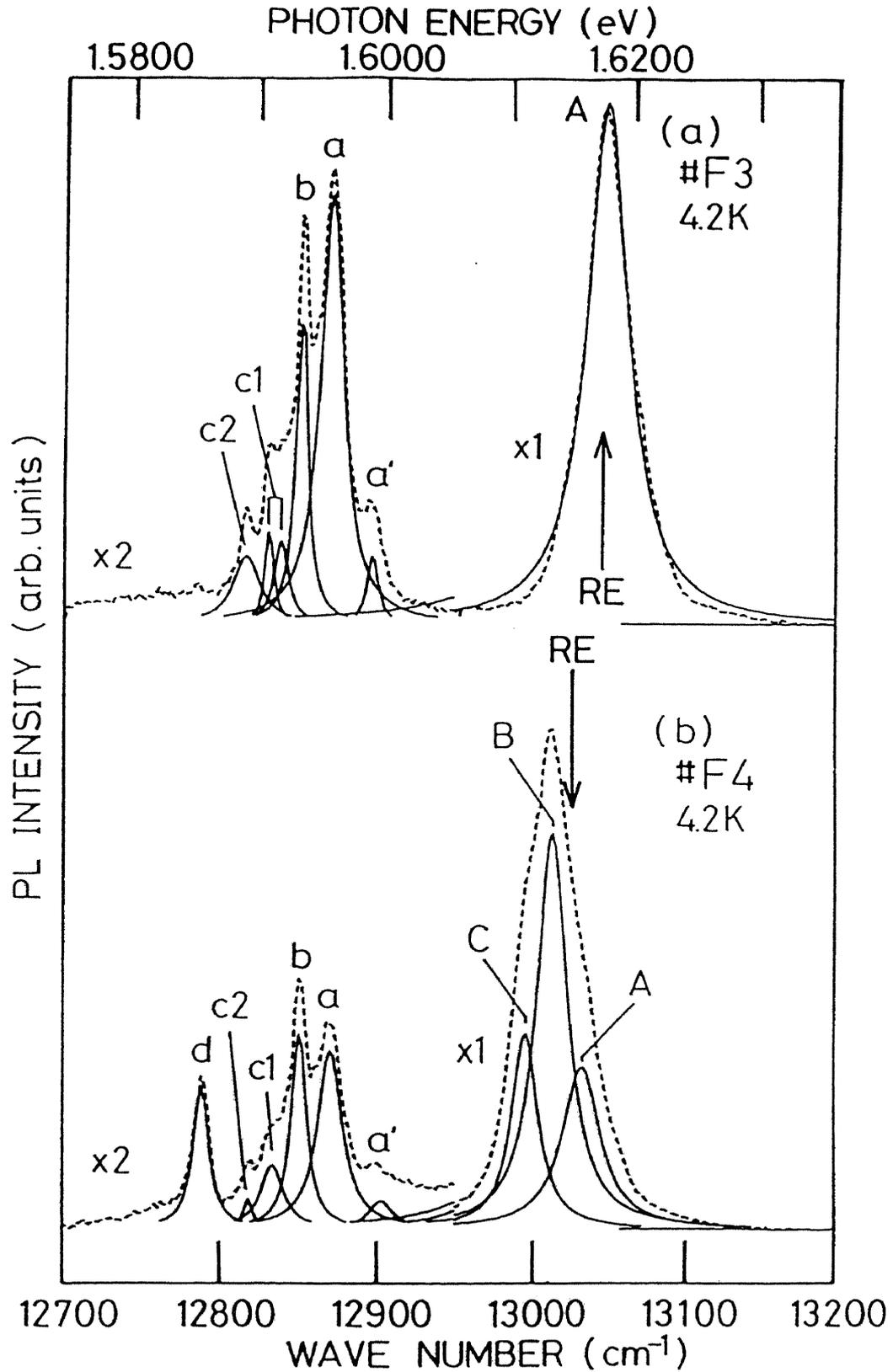


図4-2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \approx 1\%$) on CdTe on GaAs の発光スペクトル (点線) それらをローレンツィアン波形を用いてスペクトル分離したものを実線で示す。図中REの添字が付いた矢印で、反射位置を示した。

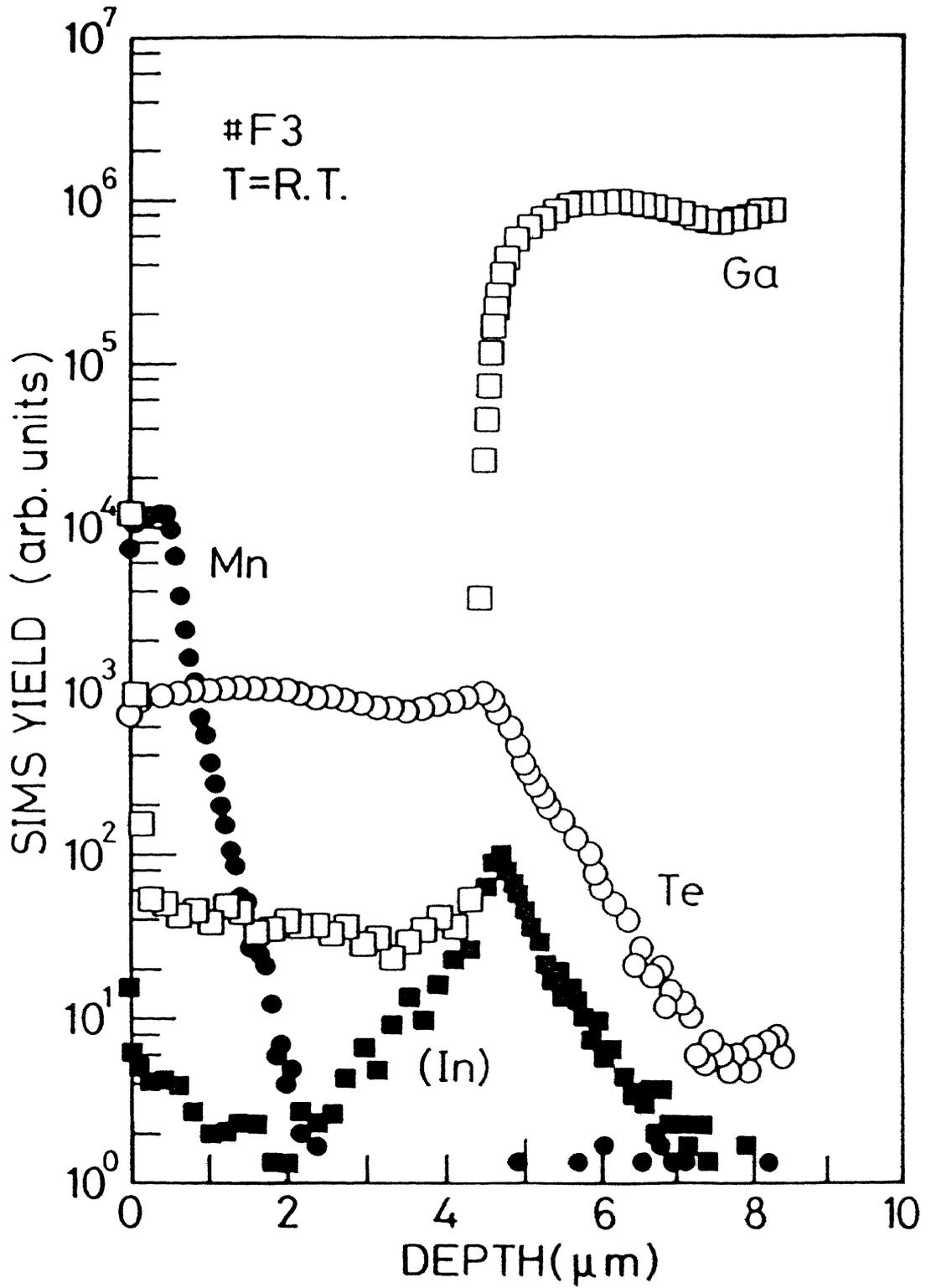


図4-3 #F3試料の深さ方向の構成元素及び不純物分布

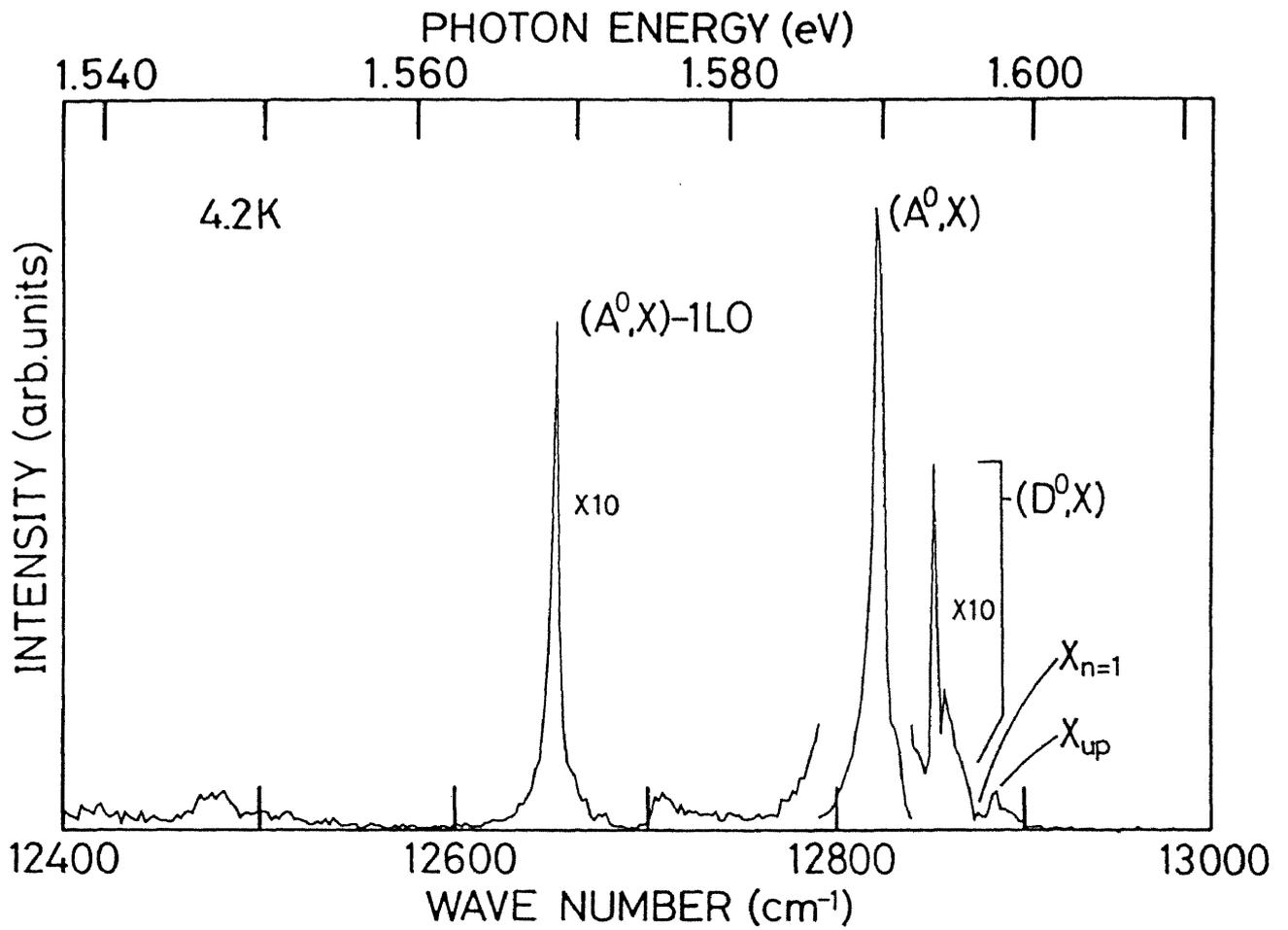


図4-4 CdTeソースの発光スペクトル
(X_{up} : upper branch of the polarion of the free exciton)

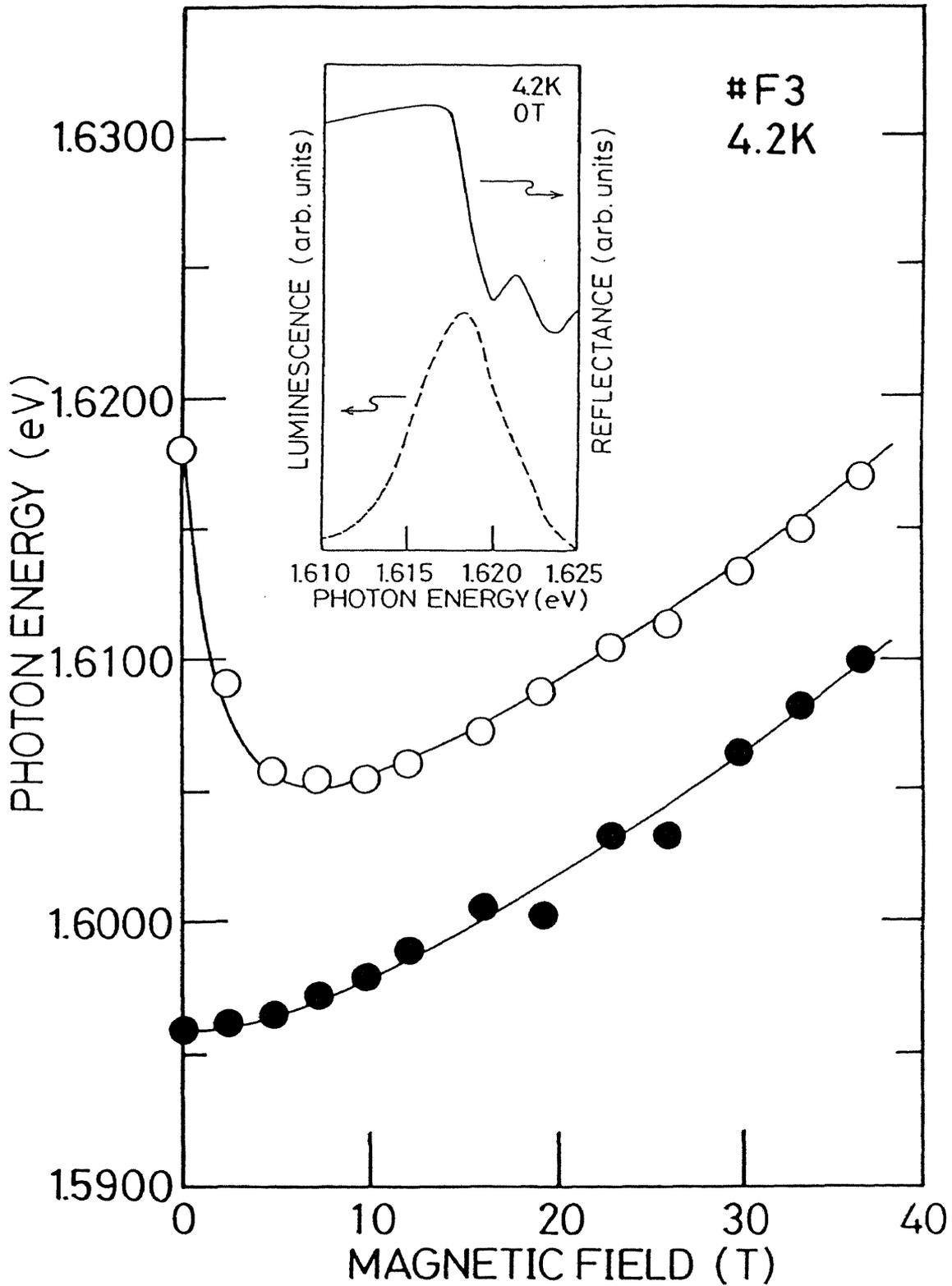


図4-5 Cd_{1-x}Mn_xTe (x = 1.4%) の自由励起子反射位置 (σ^* 成分) : ○、及び CdTe の自由励起子反射位置 : ● の磁場依存性。挿入図は、Cd_{1-x}Mn_xTe (x = 1.4%) における、零磁場での発光スペクトルと反射スペクトルの比較。

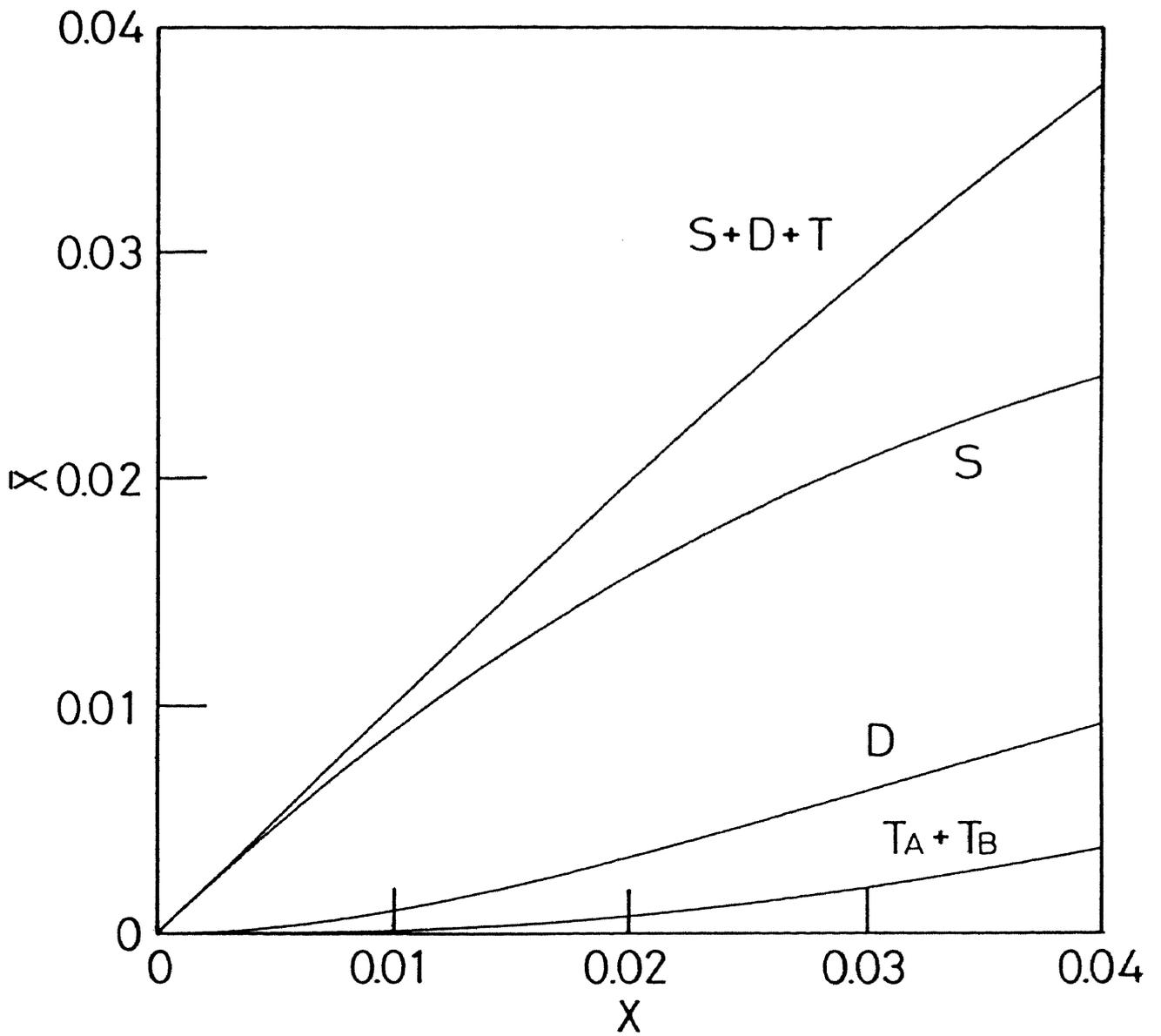


図4-6 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における singlet Mn スピン(S)、doublet Mn スピン(D)、triplet Mn スピン(T_A+T_B)の確率 ρ_j ($j = S, D, T_A+T_B$) で表した有効組成 \bar{x} ($= \rho_j x$)の組成 x 依存性[79]

4-2-2 時間分解発光測定結果

F 3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の自由励起子発光line-Aの時間分解したスペクトルを図4-7に示す。発光強度を等高線で示してある。測定は2Kで行い、(a)は0T、(b)は0.7Tの磁場を加えたときの時間分解発光スペクトルである。また、図中時間軸の0は、励起レーザーパルス光がピークを迎えた時間である。(a)と(b)の等高線頂上を比較すると、巨大ゼーマン効果により、発光ピークは磁場が加わることによって低エネルギー側へシフトしていることがわかる。図中破線は、各時間におけるスペクトルをエネルギー方向に積分したときの重心位置の時間変化である[50]。図4-2より明らかなように、# F 3のline-Aは単一のローレンツ波形であることから、この破線はline-Aのピーク位置の時間変化と見做すことができる。図4-7でわかるように、line-Aは、0Tでは約400psecの間に1.1meV低エネルギー側にシフトし、0.7Tの磁場が加わるとそのシフトは0.6meVと小さくなることが明らかになった。

同様な測定を、# F 4の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルについて行った結果を図4-8に示す。発光ピーク位置は、図4-7と同様、磁場が加わることによって低エネルギー側へシフトしている。図4-2からわかるように、0Tでは# F 4においては (D^0, X) 発光スペクトルが支配的であることから、(a)の図中の破線は (D^0, X) 発光ピークの時間変化と見做すことができる。約400psecの間に約1.3meV低エネルギー側へシフトすることがわかった。

一方、図4-8(b)に示すように、# F 4では、0.7Tの磁場が加わると、このエネルギーシフトは速くなりかつそのシフト幅が大きくなった。Hayesらによって、同様な結果が $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.2$)において報告されており[80]、その原因として結晶中に Mn^{2+} イオンが不均一に分布していることによるポテンシャル揺らぎが、磁場が加わることによって更に大きくなる効果が提案されている。しかしながら、# F 3と# F 4のMn組成はほぼ等しいのにもかかわらず、# F 4でのみこのような磁場誘起のエネルギーシフトの増大が見られることから、この増大の理由は他のプロセスによるものと考えられる。

1つの可能性として挙げられるのは、 (D^0, X) の状態はスピン反平行の2つの電子を含んでいるので磁場に対して不安定であり、磁場が加わることによって、励起子が束縛状態から解離して低エネルギー側の別の状態に緩和していくプロセスである[4]。 (A^0, X) の状態も同様な理由により磁場に対して不安定であるので、# F 4の場合は、 (D^0, X) の状態から解離した励起子が欠陥にとらえられ(Defect, X)となるエネルギーシフトが、磁場中で観測されていると考えられる。図4-2では、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルに(Defect, X)は観測されていないが、励起光強度を $30\text{mW}/\text{cm}^2$ まで下げると(Defect, X)からの発光も観測される。

以上のように、磁場が加わったときの時間分解発光スペクトルの振る舞いは、# F 3と# F 4では大きく異なっており、上記のモデルに則って考えると、この違いからも# F 3の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルが自由励起子からの発光であることが強く支持されることがわかる。なぜならば、その発光線が磁場に敏感でないことから、 (D^0, X) 、 (A^0, X) からの発光でないことがわかり、かつ# F 3のCdTeの発光スペクトルに

(Defect, X)からの発光が観測されないことから、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルが (Defect, X)からのものである可能性は小さいので、それを自由励起子による発光と考えるを得ないからである。

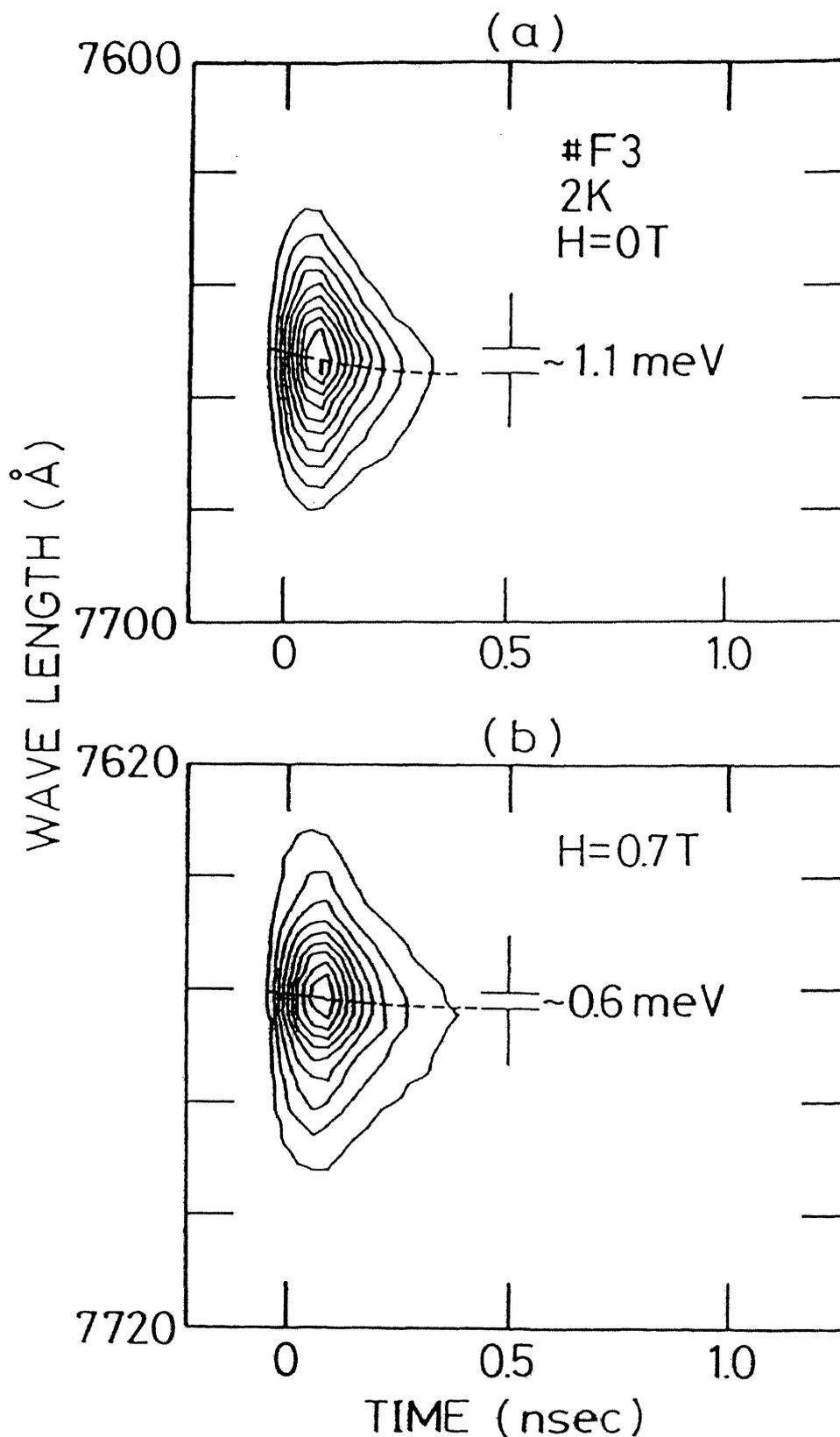


図4-7 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.4\%$) (#F3)の発光スペクトルの時間変化

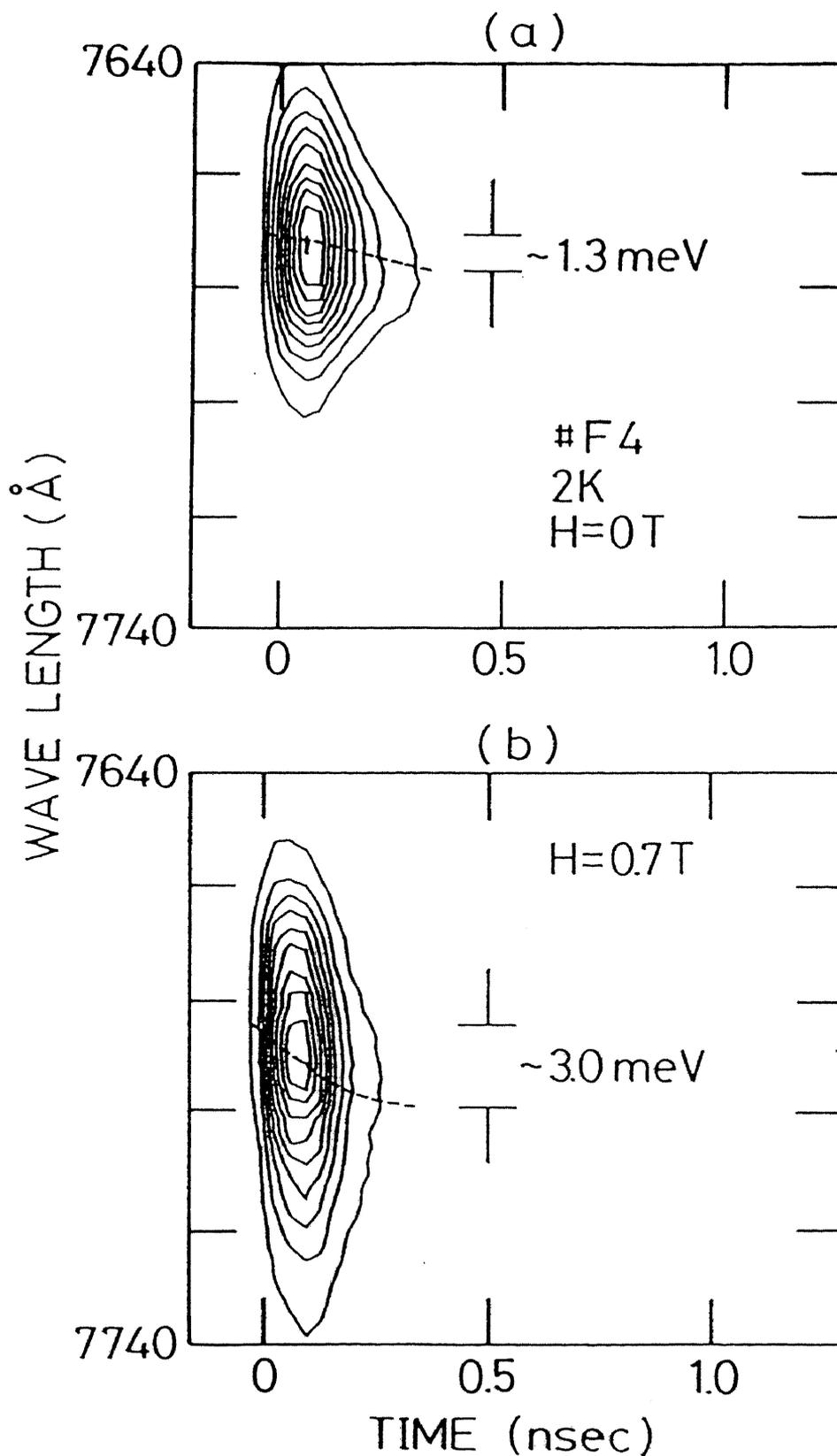


図4-8 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.3\%$) (#F4) の発光スペクトルの時間変化

4-2-3 自由磁気ポーラロン

磁場印加時の偏光度 ρ を

$$\rho = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (4-1)$$

I^+ : σ^+ 偏光時の発光強度

I^- : σ^- 偏光時の発光強度

と定義すると、#F3の自由励起子発光の ρ は、0.7Tで0.76であった。このことから、0.7T中でも約8割のMnスピンの偏極していることがわかる。これは、4-2-2における磁気光学測定の結果から考えて、singletのMnスピンの多いことが原因であると解釈できる。このような状態に於ては、磁気ポーラロンが形成されることによるエネルギー安定化分は零磁場下におけるそれと比べて小さくなることが予想される[39,40]。よって、このモデルに則れば、図4-7において約400psecの間にエネルギーシフトが観測され、そのエネルギーシフトが0.7Tの磁場下によって小さくなったことは、この自由励起子が磁気ポーラロンを形成している証拠であると考えられる。

この自由励起子発光line-Aの積分相対強度の時間変化を図4-9に示す。積分は発光ピークの長、短波側それぞれ12.5Åずつの範囲で行った。図から明らかのように緩和は単純な指数関数で表されるものではなく、約500psec間に e^{-3} 程度まで強度が急速に減少し、その後緩やかな強度減少が観測された。この緩和は速い成分が自由励起子の無輻射再結合によるもので、局在した励起子の輻射再結合による遅い成分にそれが徐々に移行変わっているものと考えられる。その物理的描像は以下の通りである。

図4-2で、約2meV離れた $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の発光スペクトルがスペクトル分離出来たことから、 $x \approx 1\%$ の試料において励起子の感じるポテンシャル揺らぎの幅はこの温度で1meV程度以下と見積られる。光励起されたキャリアによって作られた励起子は、この揺らいだポテンシャル内をThermal Activatingプロセス(2-3-3節参照)によって動きながら運動エネルギーを失ってポテンシャル井戸に局在していく。この運動エネルギーを失う過程で、ほとんどの励起子が無輻射中心に散乱されて無輻射再結合し、その過程が数百psec間の速い強度変化として現われていると考えられる。残った励起子はポテンシャル井戸に局在することで、無輻射中心に散乱されなくなり、図4-9の遅い成分に沿って輻射再結合していると考えられる。

このモデルが正しければ、500psecの間は励起子は自由に運動していると考えられ、また図4-7においてその時間領域でエネルギーシフトが観測されたことから、そのエネルギーシフトは自由励起子が運動しながら磁気ポーラロンを形成することによるものと解釈できる。従来の研究では、束縛励起子、及び局在励起子による磁気ポーラロン形成が観測されていたが、本研究によって初めて自由励起子も磁気ポーラロンを形成する可能性があることが実験的に示された。

自由励起子が磁気ポーラロンを作るためには、 $sp-d$ 交換相互作用によるMnスピンの偏極が、励起子の寿命より速くなければならない[41]。一方、それが遅い場合は、磁化率の揺らぎが励起子によって作られることになり、その揺らぎに励起子が局在化して

いく過程が生じると考えられ、この過程は磁気ポーラロンの形成過程とは区別されねばならない。しかしながら、*sp-d* 交換相互作用が短距離相互作用であることを考慮すると、励起子が磁気ポーラロンを形成すること自体が、励起子にとって安定なポテンシャルを作るという局在化そのものであり、自己束縛ポーラロン状態が時間と共に形成されるとも考えられる。即ち、図4-9で示されている様に、自由磁気ポーラロンは局在磁気ポーラロンが形成される以前の過渡的な存在と考えられる。

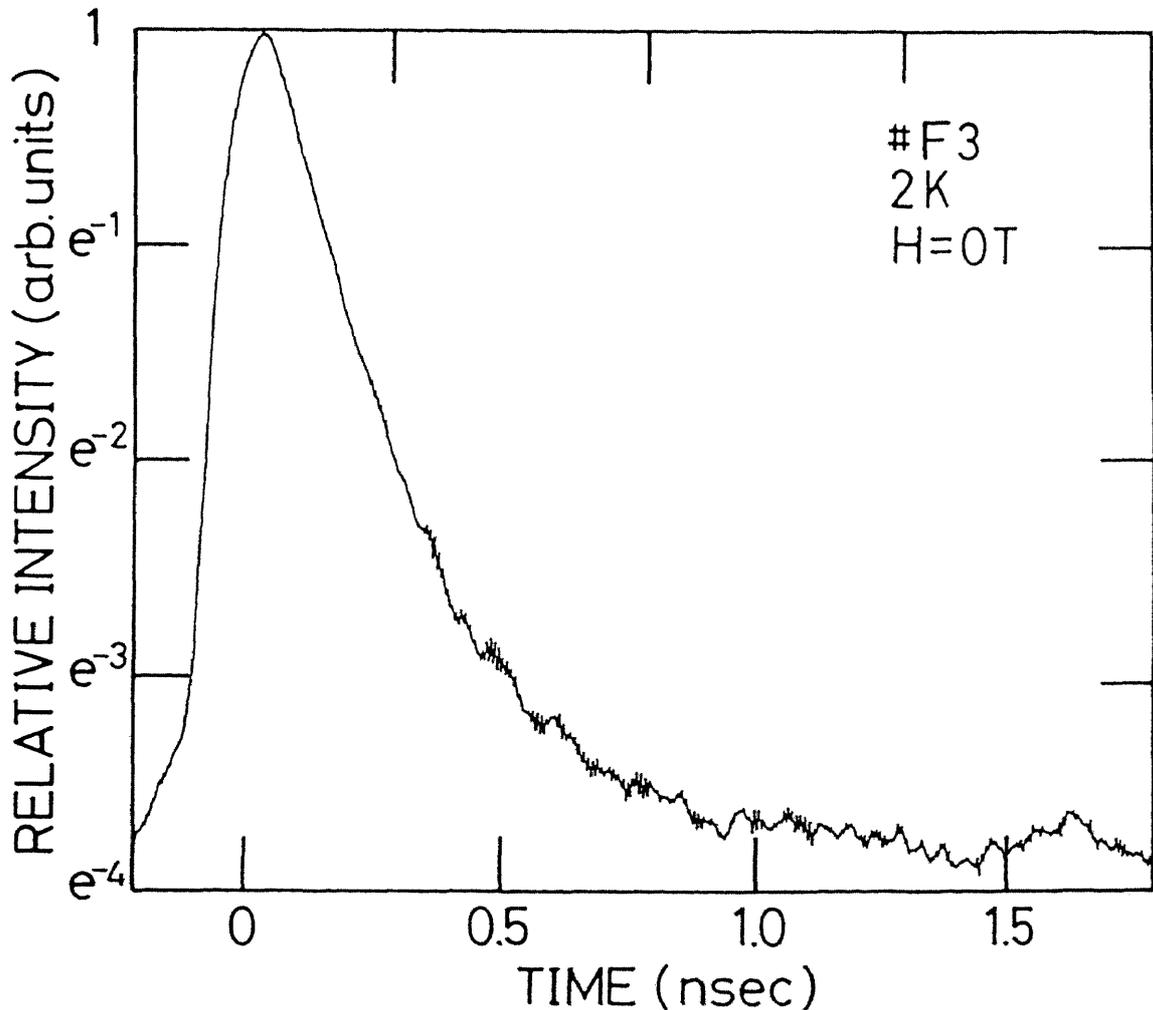


図4-9 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.4\%$) (#F3) 自由励起子発光の積分相対強度の時間変化

4-2-4 結論

5000 Å の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \cong 1\%$) を、 $4.5 \mu\text{m}$ の CdTe をバッファーとして GaAs 上に MBE 法でエピタキシャル成長させ、それについて低温での磁気光学測定、時間分解発光測定を行った結果、次に示す知見を得た。

(1) 自由励起子による発光スペクトルが支配的に観測される $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 1.4\%$) の試料を、基板温度 350°C で MBE 成長することによって得ることが出来た。

(2) (1) で得られた自由励起子の 40T までの強磁場下での振る舞いから、この自由励起子の有効質量が $0.08m_0$ 、有効 Mn スピンが 1.9 と求まった。

(3) 時間分解発光測定の結果、自由励起子の発光ピーク位置は約 400psec の間に 0T では約 1.1meV、0.7T では約 0.6meV だけ低エネルギー側へシフトした。また、相対発光強度は、約 500psec 以内に e^{-3} 以下まで減少した。

(3) の結果から、この自由励起子は約 500psec の間は運動しており、動きながら磁気ポーラロンを形成していると解釈され、そのことによって自由磁気ポーラロンの存在の可能性が実験的に示された。

4-3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)における励起子磁気ポーラロン

4-3-1 キャラクターゼーション

図4-1に示したのと同様な断面を持つ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) on CdTe on GaAs (#F5)の4.2Kにおける発光スペクトルを図4-10に示す。測定方法は4-2-1節で述べたものと同じである。12950 cm^{-1} より高エネルギー側の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のスペクトルは、不均一幅の為、波形がガウス型曲線となっている。スペクトル分離した結果は、図中実線で示した。

4-2-1節で行ったのと同様に、発光線の同定を行った結果を示す。

line-a、a'：それぞれ、重い正孔と電子、軽い正孔と電子によって形成された励起子による発光[18]

line-b：束縛励起子による発光

b1：中性ドナーに束縛された励起子からの発光[31,35]

b2：中性アクセプターに束縛された励起子[31]、若しくはイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光[35]

b3：中性アクセプターに束縛された励起子からの発光[33,35]

前述のように、ポテンシャル揺らぎの為、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光線には不均一幅が生じ、それによって、aとa'、b1、b2とb3それぞれの分離は行えないが、それぞれの発光強度を比較する事によって、line-Aは局在（自由）励起子発光、line-Bは束縛励起子発光と同定できる。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の発光スペクトルがガウス型曲線になっていることからわかるように、励起子は揺らいだポテンシャルに局在していることが予想される（2-3-3節参照）。よって、4-2節で示したような揺らいだポテンシャル内を動きうる自由励起子と区別するために、本節ではline-Aを局在励起子と呼ぶことにする。また、line-A(1.6594eV)とline-B(1.6522eV)が分離出来たことより、この系でのポテンシャル揺らぎの幅は測定が行われた温度で4meV以下であると予想される。

$x < 5\%$ の領域で、束縛励起子発光と局在励起子発光が分離して観測される試料が得られるという報告はGolnikらによってなされていて、彼らはそれぞれをL1、L2と名付けている[40]。しかしながら、彼らが報告している試料ではL2の発光強度はL1のそれに比べてかなり小さい。本研究で得られた試料では、line-Aとline-Bの発光強度はほぼ同様であることから、この試料を用いて、局在励起子と束縛励起子のダイナミクスを同時に観測することが出来た。その結果は次節で示す。

図4-11は、line-B (I_{Bx}) のline-A (I_{Lx}) に対する発光強度比の温度変化を示したものである。20Kより高温側で、line-Bの発光強度が急激に減少しているが、これは熱によって、励起子が束縛中心から解離される過程と考えることができるので[31]、図4-11の結果からスペクトル分離法による発光線の同定結果の正当性が支持される。

図4-12は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)とCdTeそれぞれの自由励起子発光位置の磁場依存性であり、実線は(B-3)式でパラメータフィッティングした結果である。得られたパラメータを示す。

line-A： $\mu=0.11\text{m}_e$

第4章 励起子磁気ポーラロン

$$S=1.6$$

$$T_0=8 \text{ (K)}$$

$$\text{line-a : } \mu = 0.08 m_e$$

$$S=0$$

m_e は自由電子の質量である。Cd_{1-x}Mn_xTe(x=4%)におけるSの値は、4-2節で行ったのと同様に計算すると、 $S_{\text{cal}}=1.5$ であり、実験値とかなり近いが、 $T_0 \neq 0\text{K}$ なので、Mnスピンの感じている有効磁場はMn²⁺イオンがクラスターを形成していることによる影響を受けている事がわかる。励起子磁気ポーラロン形成によって整列するMnスピンについても、singletスピンの整列するという描像よりも、修正Brillouin関数でその振る舞いが記述されるような有効Mnスピンの偏極するといった描像でとらえたほうがよいと考えられる。なお、 $T_0=8 \text{ (K)}$ という値は、Heimanらによって磁化率のデータから得られた値に比べやや高いが矛盾のない大きさである[45]。

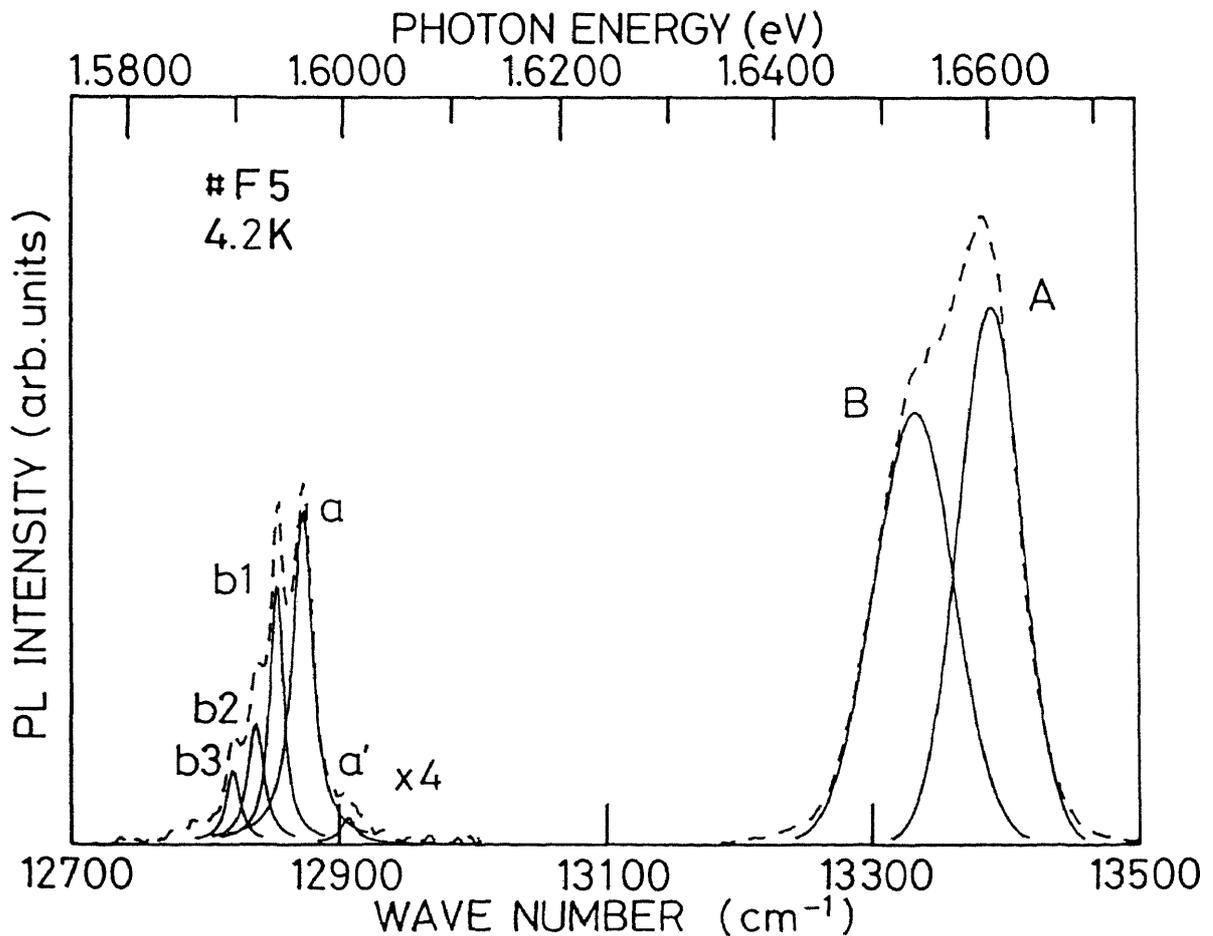


図4-10 Cd_{1-x}Mn_xTe (x=4%) on CdTe on GaAs の発光スペクトル (破線) それらをスペクトル分離したものを実線で示す。

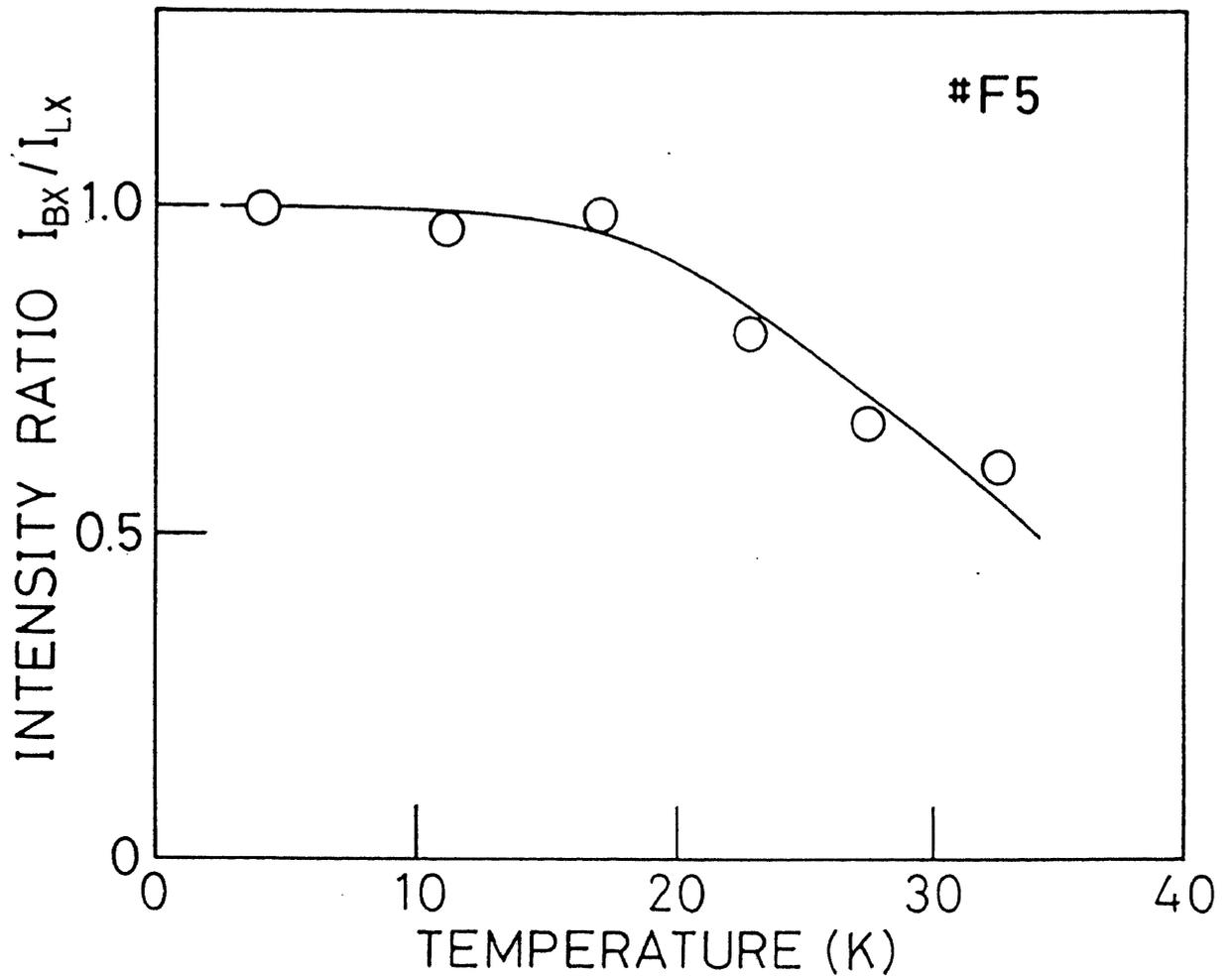


図4-11 局在励起子発光強度に対する束縛励起子発光強度の比の温度依存性

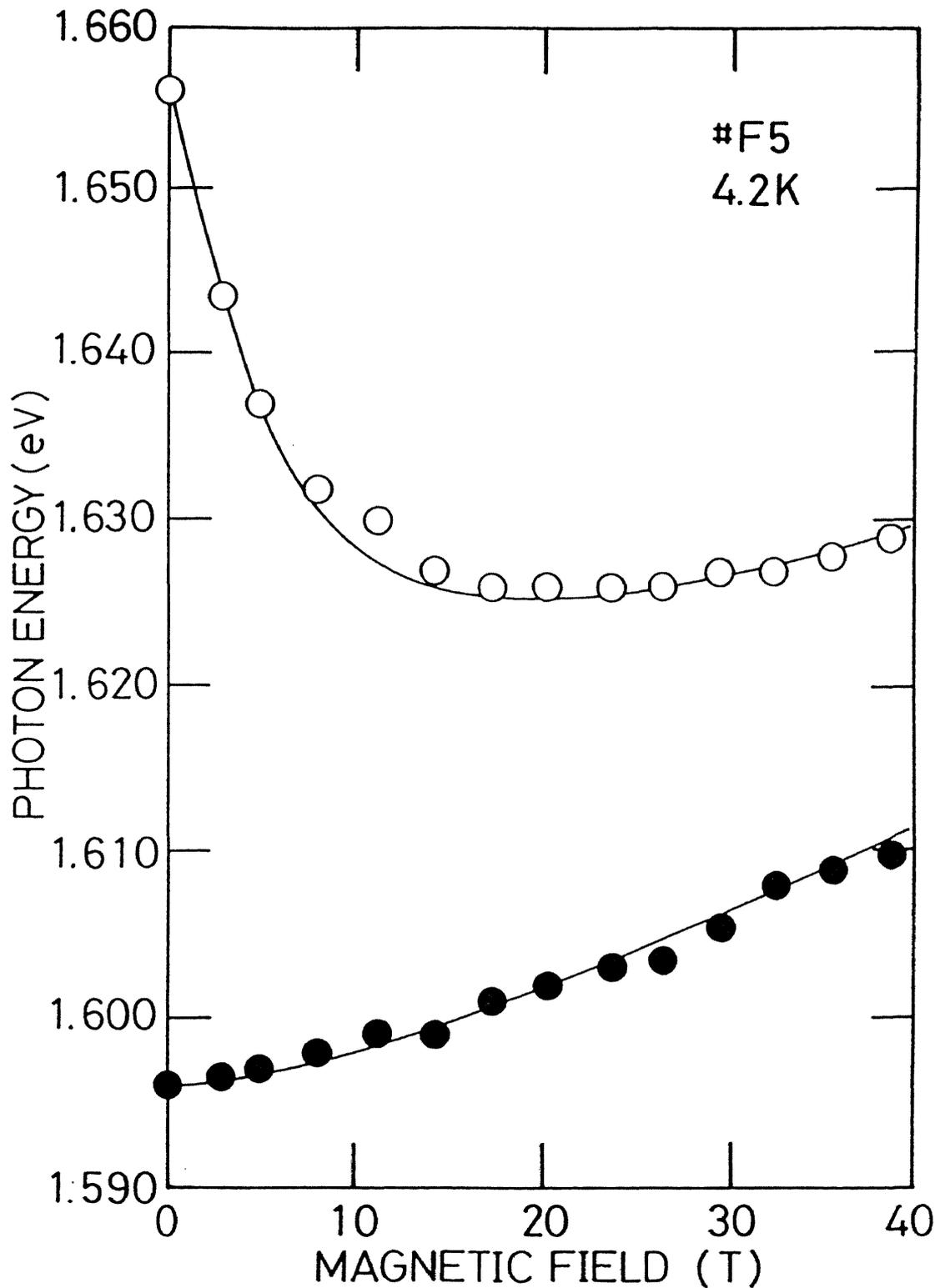


図4-12 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) 局在励起子発光ピーク位置 (○)、 CdTe 自由励起子発光ピーク位置 (●) の磁場依存性

4-3-2 時間分解発光測定結果

F 5 の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) の時間分解した発光スペクトルを、図4-13に示す。測定は2Kで行った。時間軸のとり方は、図4-7、図4-8と同じである。発光線が2本重なっているのので、図中A~Dでこの等高線マップの断面図をとり、それをスペクトル分離した結果を図4-14に示す。

図4-14からわかるように、line-A、line-Bの発光ピーク位置は時間と共に低エネルギー側へシフトしている。また、line-Bの発光強度の立ち上がりは、line-Aのそれよりも遅く、約500psec以内にline-Aのline-Bに対する発光強度比がかなり小さくなっていることがわかる。それぞれの積分発光強度の時間変化を図4-15に示す。line-Aの発光強度がline-Bのそれに比べて速く減少しているが、line-Aのその減少がline-Bの立ち上がり一致していないので、line-Aとline-Bの発光プロセスは独立しているものと考えられる[81]。

これらのデータは、line-Aが局在励起子発光、line-Bが束縛励起子発光と想定した結果と矛盾がない。即ち、時間分解能以下の時間内にポテンシャル揺らぎ、不純物中心に励起子が捕獲され、それぞれの発光寿命で輻射再結合しており、この温度ではポテンシャル揺らぎ内の局在励起子が局在状態から解放されて、不純物中心に再度捕獲されている確率は低いと考えられる。

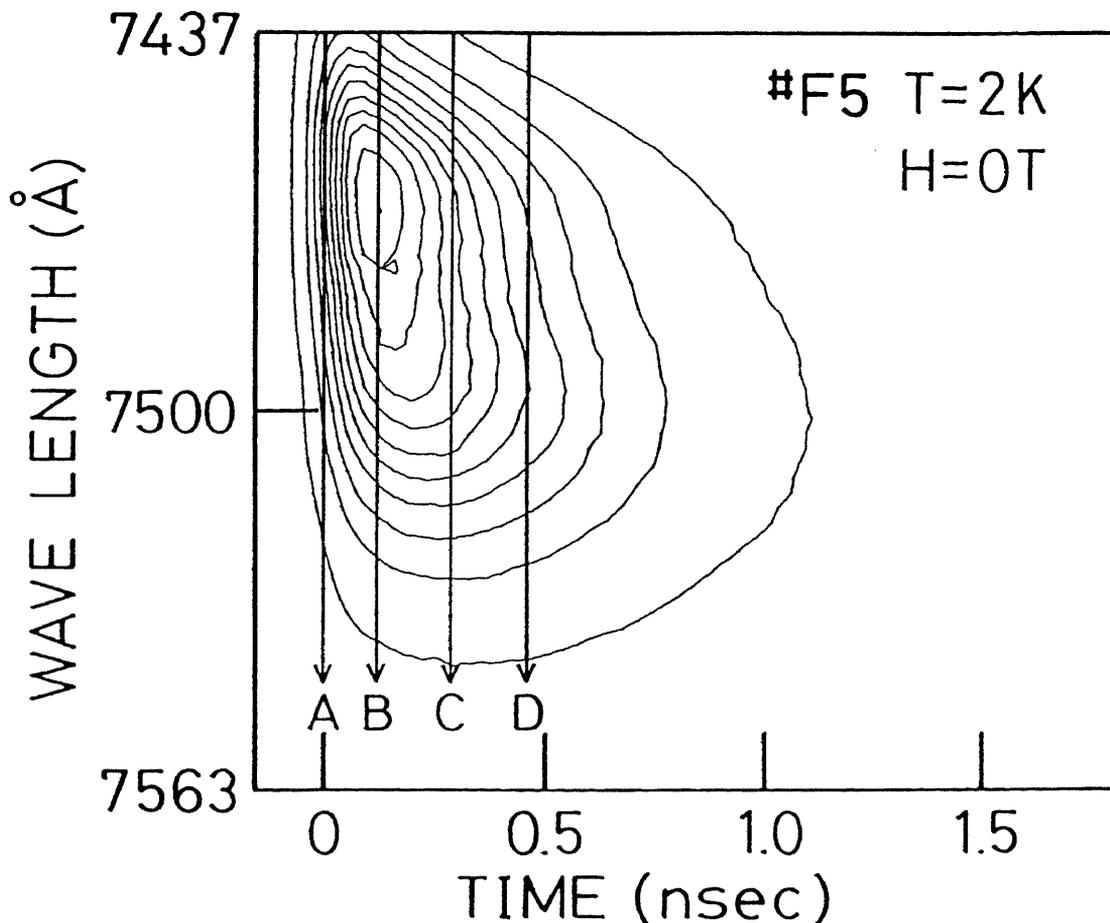


図4-13 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) (# F 5) の励起子発光スペクトルの時間変化

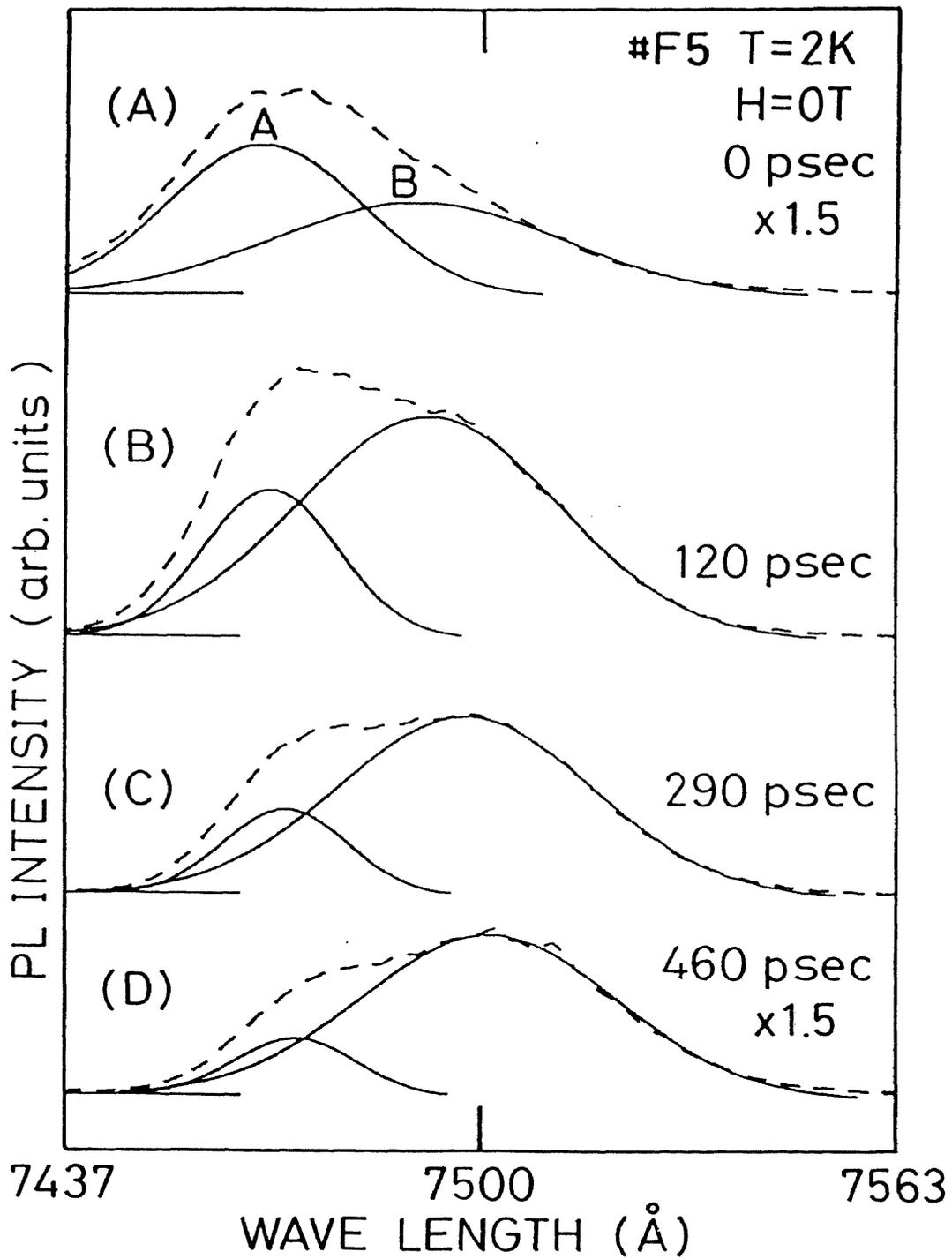


図4-14 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) (#F5) の励起子発光スペクトルの時間変化 (破線)。それらをスペクトル分離したものを実線で示す。

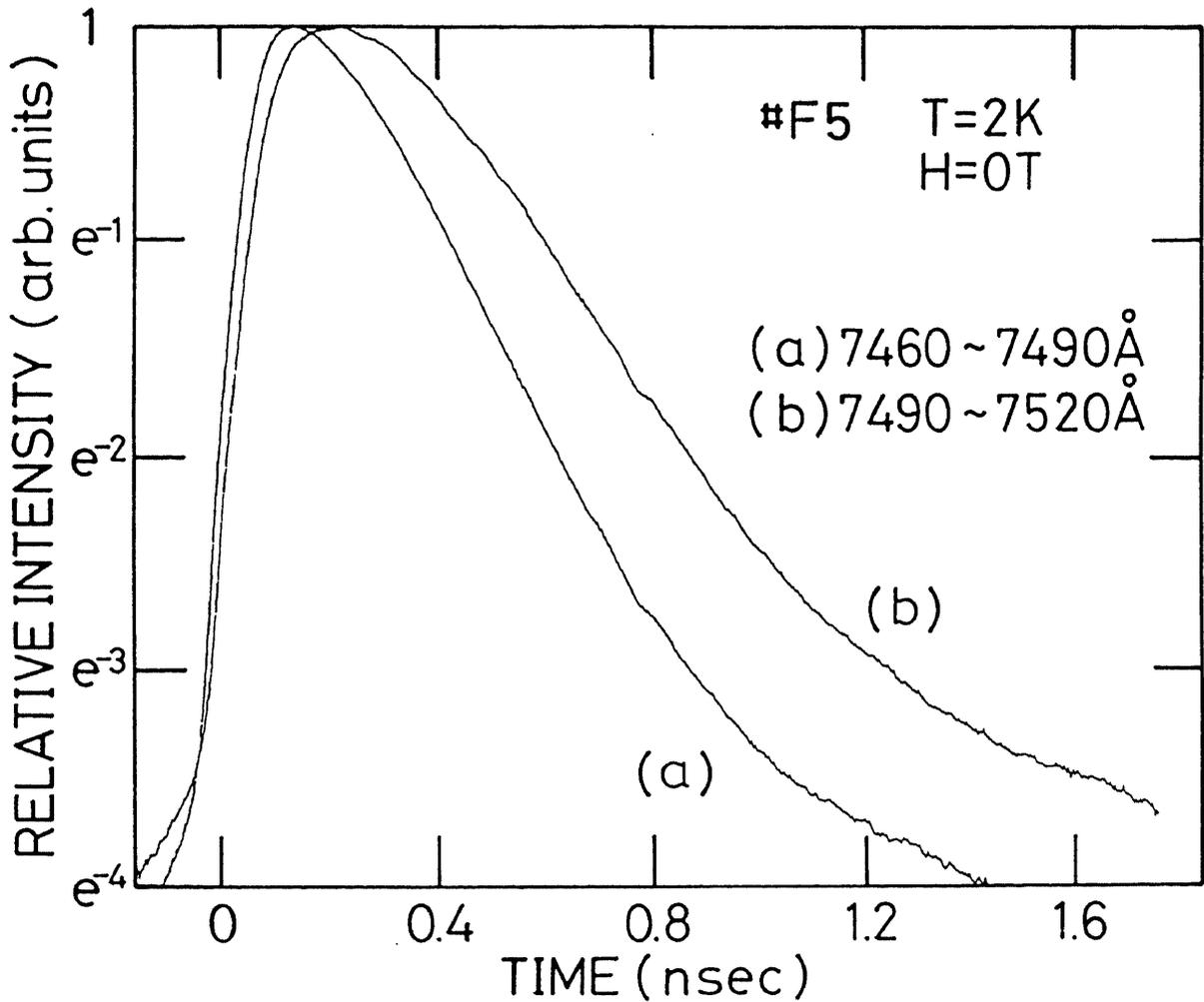


図4-15 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) (#F5) 励起子発光スペクトルにおける各波長領域での積分相対発光強度の時間変化
(a)、(b)はそれぞれline-A、line-Bの積分発光強度の時間変化を反映していると思倣すことができる。

4-3-3 励起子磁気ポーラロンモデル

図4-16に、line-A及びline-Bの4.2Kにおける発光ピーク位置の、各磁場下での時間変化を示した。まず、line-A、局在励起子発光について考察を行う。

〈I〉 LMP Formation

図中白丸で示したように、line-Aの発光線は0Tで約400psecに渡り、約5meV/nsecで低エネルギー側へシフトし、そのシフトは磁場が加わることによって小さくなり、0.8Tでは約1.5meV/nsecになっている。このことから、4-2-3節で考えたモデルに則れば、このエネルギーシフトは、局在磁気ポーラロン (LMP) が形成されることによるものと解釈される[39,40]。

Cd_{0.8}Mn_{0.2}Teにおいて報告されているLMP形成時間は、約40psecである。Cd_{1-x}Mn_xTe (x=4%)のLMP形成時間はこれよりも長い、組成が大きくなるとLMP形成時間が短くなるという実験事実は、Zayhowskiらによって提案されているモデルによって説明することができる[48]。この説明を行うために、まず、Zayhowskiらによって出されたモデルの説明を行う。

図4-17は、励起子スピンとMnスピンとの相互作用を模式的に示したものである。交換相互作用定数が大きく、有効質量が大きい、ため局在しやすい正孔によってまずMnスピンの整列し、次いで広がっている電子の波動関数によってMnスピン整列の情報が伝達されていくというモデルで、このモデルに従えば、局在磁気ポーラロンのダイナミクスは電子スピンとMnスピンの相互作用によって決まる。

彼らの計算によると、LMP形成時間、 τ_F は次のように表される。

$$\tau_F = \frac{\langle \Delta S_{ion}^z \rangle}{\omega_{n+1,n} \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]} \quad (4-2)$$

この式において、 $\langle \Delta S_{ion}^z \rangle$ はMnスピンのz方向成分、 $\omega_{n+1,n}$ は磁気ポーラロン内の整列しているMnスピンのn個からn+1個になる確率、 $\hbar\omega$ は磁気ポーラロンが形成されることによって生じたエネルギーの安定化分だけ放出されるフォノンのエネルギーである。

τ_F の温度依存性は、 $\hbar\omega < k_B T$ のとき、 $\tau_F \propto T$ である。また、

$$\omega_{n+1,n} \propto P(\downarrow) \left| \frac{2}{\hbar\omega E_s(m)} \right|^2 \quad (4-3)$$

で表される。ここで、 $P(\downarrow)$ は電子スピンの初めからMnスピンと磁気ポーラロンが安定化する方向にある確率で、 $E_s(m)$ は電子スピンのMnスピンによって整列したとき、整列したときと整列していないときの電子のエネルギーの差である。 $E_s(m)$ はスピン整列による励起子準位のゼーマンシフト幅に比例する、即ち、磁化率に比例するので、 τ_F は磁場の2乗に比例して大きくなるのがわかる。 τ_F のこの温度依存性、磁場依存性は、従来の研究で報告されているデータを定性的によく説明している。

$\omega_{n+1,n}$ は電子スピンとMnスピンの散乱確率に比例することから、 $\omega_{n+1,n}$ はMn組成x

に比例しており、 $\tau_F \propto 1/x$ が導かれる。このことから、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=20\%$)の τ_F よりも $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)のそれの方が長いことは、このモデルによって説明できることがわかる。

〈II〉 BMP Formation

この測定温度では図4-11の結果より、束縛励起子が束縛中心から解離して揺らいだポテンシャルにエネルギー緩和していくことがないと考えられるので、0Tでの束縛励起子発光位置の時間経過につれて生じる低エネルギー側へのシフトは束縛磁気ポーラロン形成によるものと考えられる。100psec以内での急激なエネルギー緩和の原因は明らかではないが、1つの可能性として束縛励起子を構成するキャリアの内、中心に局在した同種キャリアによる磁気ポーラロン形成を表しているのではないかとということが考えられる。磁気ポーラロン形成によるエネルギーシフトは、偏極するMnスピンの量と交換相互作用しているキャリアの波動関数の積に比例すると考えられ、束縛励起子内の同種キャリアは比較的局在していることから、この考え方に則れば大きなエネルギーシフトはそれらのキャリアに寄るものと考えるのが矛盾ない。また、このモデルが正しいのならば、100psec以降に観測される比較的遅いエネルギーシフトは、その波動関数が広がっているもう1つのキャリアによるものと考えられる。

局在励起子発光において、そのエネルギーシフトが磁場が加えられることによって緩やかになったのに対し、束縛励起子発光のピーク位置の時間変化は磁場が加わることによって、次のように変化した。(a) 速い成分がなくなった。(b) 遅い成分によるエネルギーシフトはより大きくなった。

束縛励起子状態中の同種キャリアはスピン反平行なので磁場に対して不安定であることから、速い成分がそれらのキャリアによる磁気ポーラロン形成過程を示しているのならば、(a)はこの不安定性のためにその磁気ポーラロンが形成されなくなったことが原因と考えられる。更に、磁場が加わることによって束縛中心から解離された励起子は、ポテンシャル揺らぎによって形成されている更にエネルギーの低い状態へ緩和していくと予想されるので[4]、(b)はこのエネルギー緩和過程に支配されているものと考えられる。

以上に示したように、同一試料において局在磁気ポーラロンと束縛磁気ポーラロンのダイナミクスを同時に観測し比較することで、特に磁場が加わったときの両者の振る舞いに大きな差があることが明確に示された。

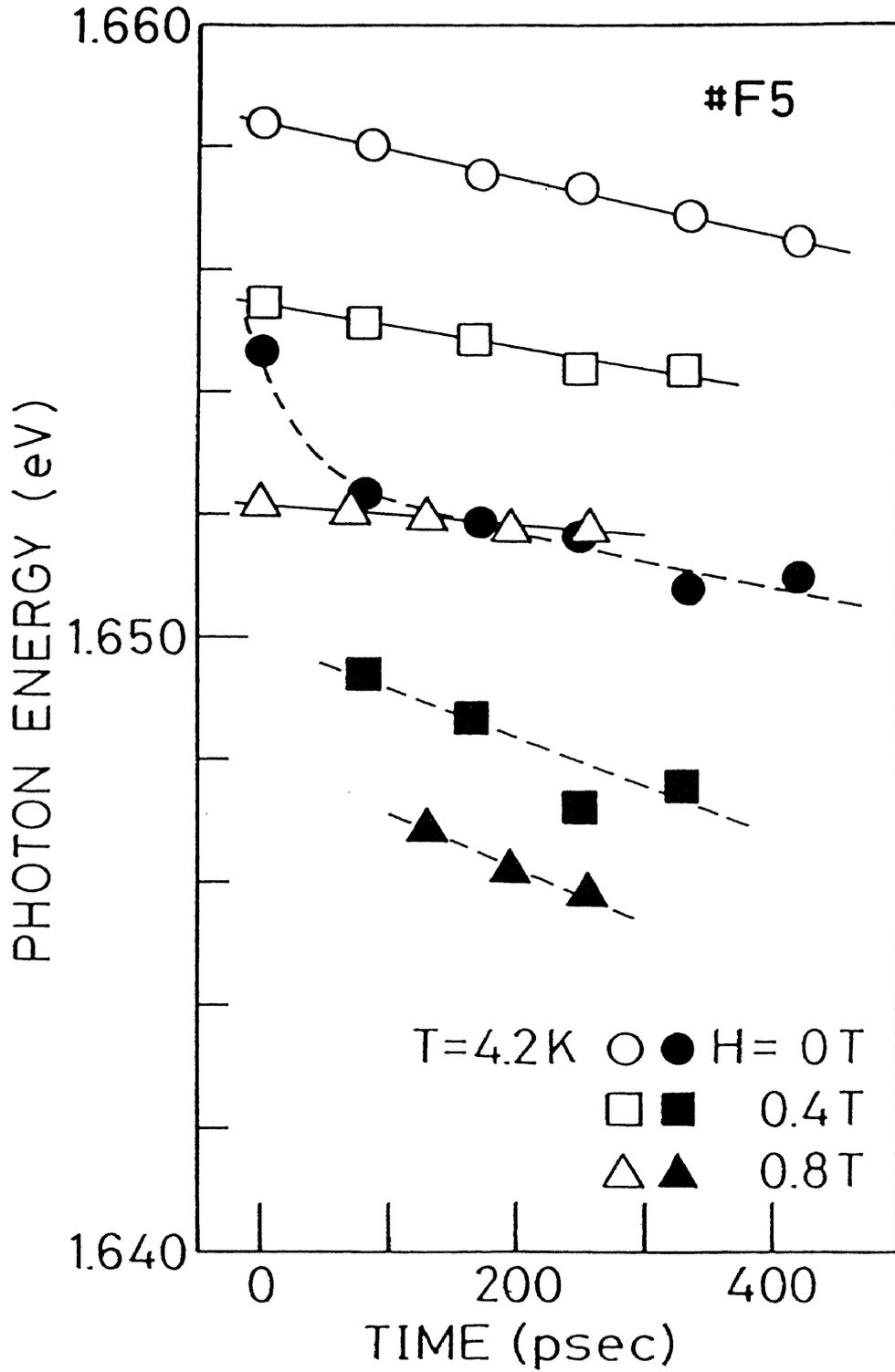


図4-16 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) (#F5) 励起子発光ピーク位置の時間変化
 白印：局在励起子発光(line-A)、黒印：束縛励起子発光(line-B)

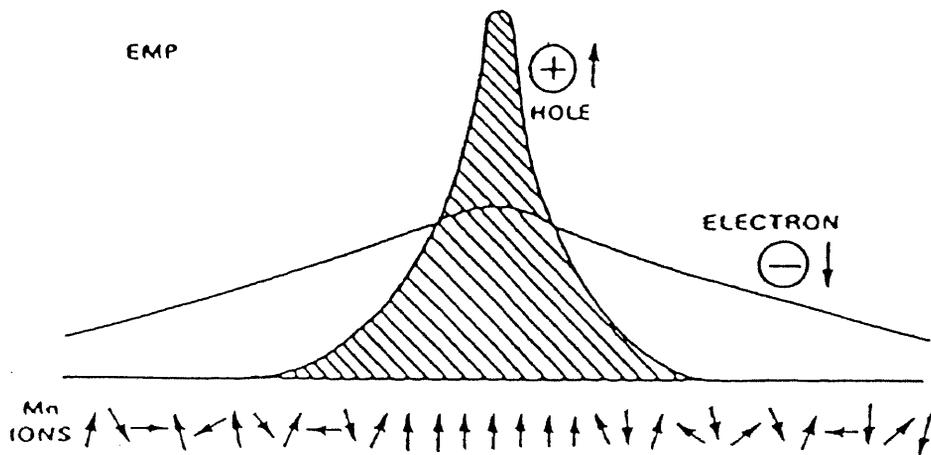


図 4-17 Zayhowskiらによって提案された励起子磁気ポーラロンモデル[48]

4-3-4 結論

5000 Å の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) を $4.5\ \mu\text{m}$ の CdTe をバッファー層として GaAs 基板上に MBE 法によってエピタキシャル成長させ、それを用いて、低温で磁気光学測定、時間分解発光測定を行った結果、次のような知見を得た。

(1) 基板温度 350°C で MBE 成長を行うことにより、局在励起子発光と束縛励起子発光がほぼ等しい強度で観測される試料を作製することが出来た。

(2) (1) で得られた試料における局在励起子 (自由励起子) 発光の 40T までの強磁場下における振る舞いから、この励起子の有効質量が $0.11m_0$ であり、Mn スピンの磁場依存性は、 $S=1.6$ 、 $T_0=8$ (K) の修正 Brillouin 関数を用いて表せる事がわかった。

(3) 時間分解発光測定の結果、局在励起子発光に於ては、400psec の間に、約 5meV/nsec のエネルギー緩和が観測され、その傾きは磁場が加わることによって小さくなる事がわかった。また、束縛励起子発光に於ては、0T では約 100psec 以内で速いエネルギーシフトが、その後遅いエネルギーシフトが観測された。また、0.4T の磁場が加わると速い成分は消え、遅い成分によるシフトは、磁場が加わると 0.8T まで大きくなっていくことが明らかになった。

(3) のエネルギーシフトはそれぞれ、局在磁気ポーラロン、束縛磁気ポーラロン形成に起因するものと考えられる。局在磁気ポーラロン形成時間の x 依存性は Zayhowski らによって提案されているモデルで定性的に説明できた。また、束縛励起子発光の時間変化に見られる速いエネルギーシフト及び遅いエネルギーシフトの成分は、束縛励起子状態の局在した同種キャリア、広がったもう1つのキャリアの磁気ポーロン形成によるものと考えれば、それらのシフトの磁場依存性も含めて矛盾なくすべてが説明できることが示された。

第 5 章

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe 超格子構造 における *sp-d* 交換相互作用

5 - 1 序論

5 - 2 単一量子井戸における

励起子閉じ込め効果

5 - 3 励起子のヘテロ界面への

局在効果

5 - 4 CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe ($x = 18\%$)

超格子構造における

励起子磁気ポーラロン

5-1 序論

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造は、歪みの効果が小さく、弱磁場下に於ては、電子、正孔共にCdTeが量子井戸層、Cd_{1-x}Mn_xTeが障壁層となるType-I超格子であり、第4章で扱った *sp-d* 交換相互作用を空間的に制御できる系として注目されている[51,69,70,82-88]。例えば、巨大ゼーマン分裂の大きさを組成の他に、量子井戸層CdTeの幅、 L_w と障壁層Cd_{1-x}Mn_xTeの幅、 L_b によっても制御することができる[89]。最近では、この超格子系を用いての磁気制御型レーザー発振も観測されている[90,91]。

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子は歪み超格子であり、更に、スピンの空間的に秩序を持ったSpin-Superlatticeでもあるので[92]、それぞれ物理的にも興味を持たれている。また、Cd_{1-x}Mn_xTeに大きな磁気光学効果があることから、磁場誘起の(Type-I)-(Type-II)転移の研究も行われている[94]。

以上のように、CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造は、物理的にも応用上も興味ある超格子系であるが、作製技術が確立していない、励起子のヘテロ界面への局在効果を制御できない等の理由から、物性の定量的な扱いが困難であった。そこで本研究では、MBE法で試料を作製することにより、特に励起子の超格子構造内での存在位置を制御し、そのような試料を用いて超格子構造内の励起子に対する巨大ゼーマン効果、磁気ポーラロン効果について研究を行った。

5-2節では、量子井戸内に閉じ込められた励起子の巨大ゼーマン分裂を観測する意義について、単一量子井戸(SQW)構造内の励起子の磁気光学効果を例にして述べる。5-3節では、強磁場下での磁気光学測定結果から、結晶作製条件によって超格子構造内での励起子の状態が変化することを示す。更に、多重量子井戸(MQW)構造内の励起子発光における磁気ポーラロン効果を、時間分解発光測定によって調べた結果を5-4節で述べる。

本節で述べる超格子構造の L_w 、 L_b はX線回折パターンのサテライトピークから求めた。Cap Layer及びCladding Layer Cd_{1-x}Mn_xTeの組成を、障壁層Cd_{1-x}Mn_xTeと同一にし、X線回折パターンのCd_{1-x}Mn_xTe(400)線より、それらの格子定数を求め、(2-1)式より組成を決定した。図5-1に、5-3節、5-4節で用いた典型的な超格子構造の断面図を示し、図5-2に#S5のX線回折パターンを示した。図5-2は(400)の回折パターンで、CdTeバッファ層とCd_{1-x}Mn_xTe Cladding Layerの回折線の他に、超格子構造に起因するサテライト構造が観測された。各サテライトピークには次数を付けてある。 L_w 、 L_b を決める方法については<付録C>に示した。なお、<付録C>で述べるKronig-Pennyモデルによって、本章で用いた#S2～#S9のすべての試料における、実測した発光ピーク位置は矛盾なく説明できている。

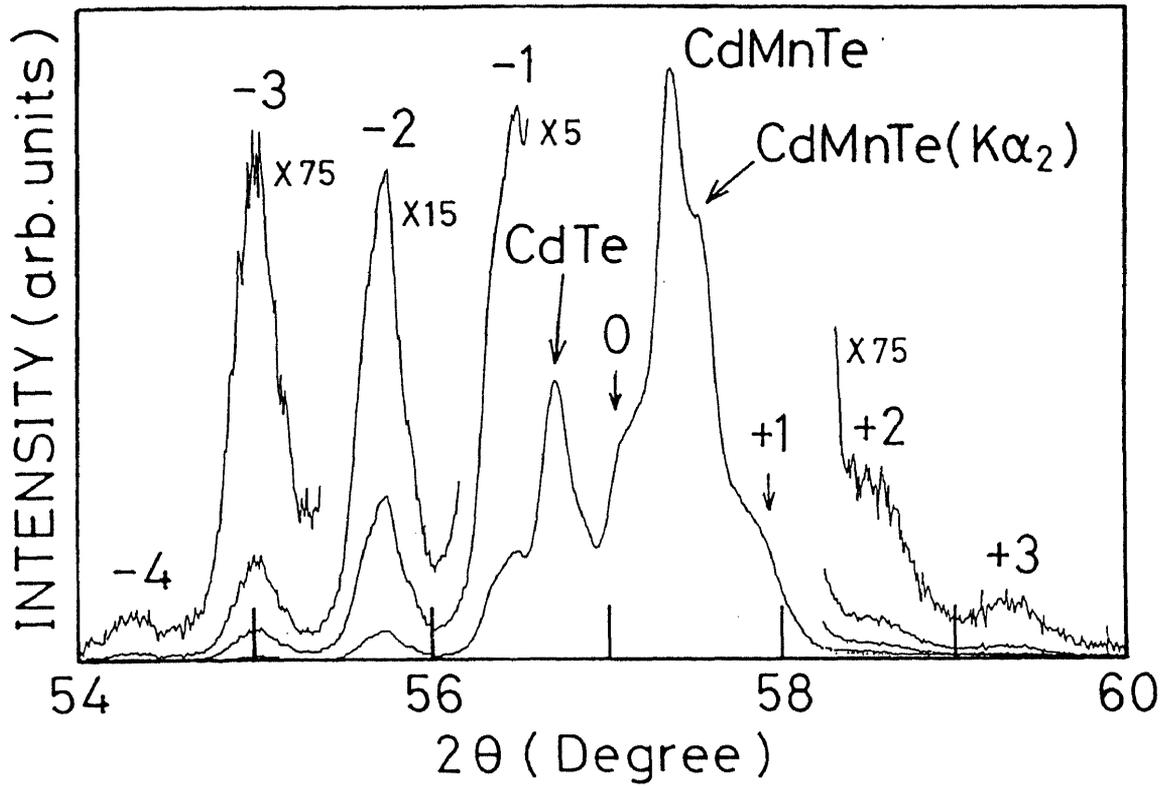


図5-2 # S 5 試料のX線回折パターン
 図中数字はサテライトパターンの次数を示す

5-2 単一量子井戸における励起子閉じ込め効果

励起子のヘテロ界面への局在効果なるべく等しくなるように界面の乱れの程度を同様にした量子井戸を複数個作製し、それらに閉じ込められた励起子の振る舞いを観測することは、励起子に対する量子閉じ込め効果等の超格子構造に起因する本質的な現象のみを抽出して考察できる事から、それらの効果に関する知見を得る上で意義深い[88]。同様な結晶作製条件で複数個の試料を作製しても、Cd_{1-x}Mn_xTeでは混晶比等の完全な制御が難しく、界面の乱れの程度は多少異なることが予想されるので、同一試料内にSQW構造を作製することによってこの条件に最も近い状態を作り出すことができる。しかしながら、Cd_{1-x}Mn_xTeのMBE成長においてはRHEED強度の振動を観測する事が難しいことから、RHEEDを用いたその場膜厚制御が出来ないので、その様な試料の作製例はほとんどなかった。

そこで本研究では、図5-3に示すような試料を作製し、X線と可視光の試料への侵入長の違い[19]を利用して量子井戸層幅を正確に決める方法を考案し、その量子井戸に閉じ込められた励起子の磁気光学特性を調べた。この試料を作製する際、MQWのCdTe層とSQW2層をエピタキシャル成長するためのCdTeシャッターが開いている時間は同じにしてあり、SQW1はその1.5倍、SQW3はその半分の時間だけシャッターを開けた。図に示したようにX線はGaAs層まで届く侵入長を持つため、X線回折パターンよりMQWのCdTe膜厚を決定できる。よって、その膜厚をdとすればCdTeシャッターの開いている時間と比例して、SQW1、SQW2、SQW3の量子井戸層CdTeの膜厚は、1.5d、d、0.5dとなる。また、このような構造にすれば可視光の侵入長は高々1μm程度なので、3つのSQWからの発光スペクトルのみを観測することができる。このようにして作製したCd_{1-x}Mn_xTe層の組成は0.19であり、SQW1～3の膜厚は表5-1に示した。

図5-4に、4.2KにおけるSQW1～3からの発光スペクトルの磁場依存性を示す。量子井戸層幅を比較的狭くしたため、3つの発光線は十分分離出来ていることがわかる。図5-5には、それぞれの発光ピーク位置の磁場依存性を示す。磁場を加えることによって、すべての発光線に巨大ゼーマン分裂によるREDシフトが観測された。Faraday配置で得られた結果に於て、SQW1では低磁場側でのみ観測されているREDシフトが、量子井戸幅が狭くなるにつれてその量が急激に増加している。また、SQW1においてVoigt配置ではREDシフトが観測されていないのに対し、SQW2及び3では、Voigt配置でもそれが観測されているという違いが見られた。なお、SQW1においてFaraday配置時に高磁場側で観測されているBLUEシフトは、反磁性シフトと考えられる。

巨大ゼーマン分裂による低エネルギーシフトの大きさは、*sp-d*交換相互作用が短距離相互作用であることから、励起子が相互作用しているMnスピンの量と比例していると考えられる。即ち、エネルギーシフトの大きさは、量子井戸層内の励起子の障壁層へのしみ出しの程度と比例関係にあることが予想される。一方、 $L_w < a_b^*$ の条件では、波動関数の染み出しが急激に大きくなることが予想される。CdTeのボーア半径、 a_b^* 、が50～60Åであることから、SQW2、3ではこの条件が満たされている。

図5-5のデータをこれらの考え方に則って考察すると、Faraday配置時に L_w が小さ

くなる程大きなREDシフトが観測されたのは、量子井戸層内励起子の波動関数が障壁層にしみ出す割合が大きくなるからであるということがわかる。また、Voigt配置では、磁場が加わることによって、量子井戸層内励起子の波動関数は、非磁性であるそのCdTe層内に閉じ込められる方向に縮められるにもかかわらず、大きなREDシフトがSQW2、3で観測されることは、 $L_w < a_b^*$ の条件をSQW2、3が満たしていることによるしみ出しの急激な増加によるものと考えれば矛盾がない。

本節で述べた結果から、発光ピーク位置の磁場依存性を調べ、そのエネルギーシフトの大きさを比較することは、量子井戸層内の励起子の障壁層へのしみ出しの程度を知る手段として非常に有効であることが示された。

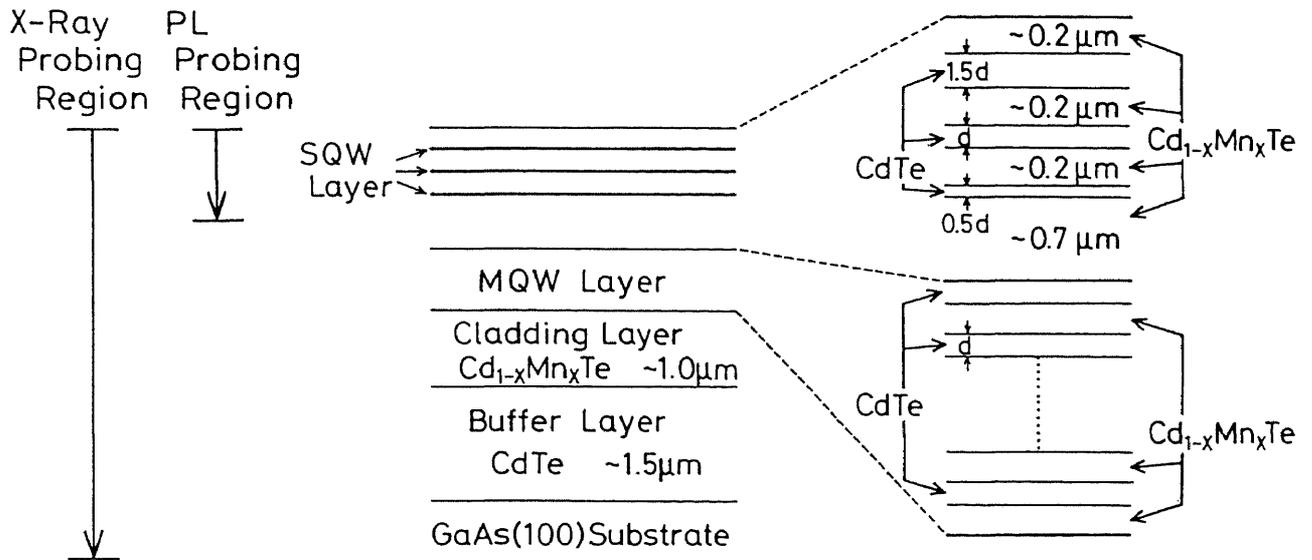


図5-3 SQW on MQW 試料の断面図

表5-1 試料# S 1における単一量子井戸層の幅

試料No.	SQW1	SQW2	SQW3
井戸層幅 (Å)	53 (1.5d)	35 (d)	18 (0.5d)

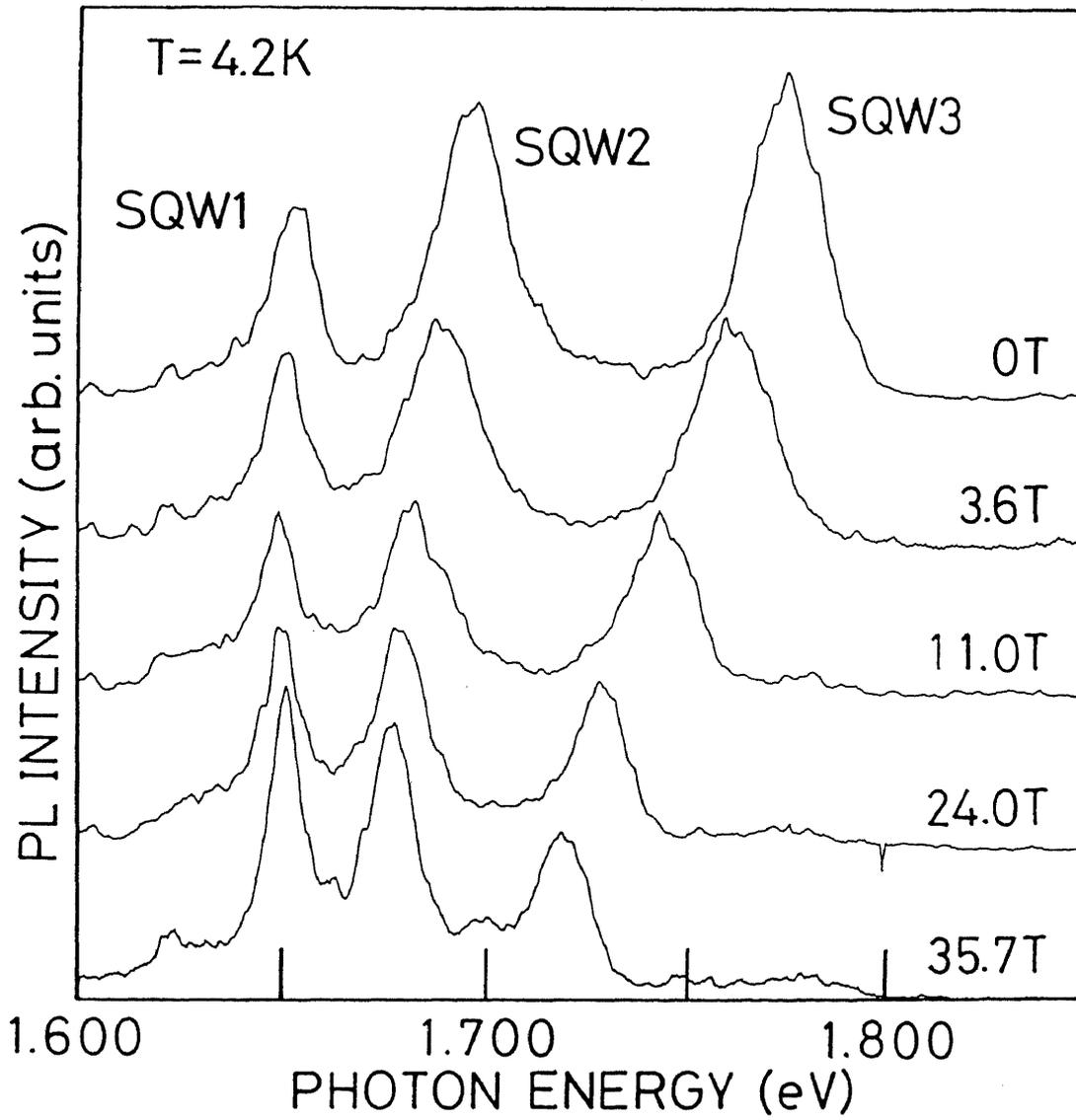


図5-4 単一量子井戸層における発光スペクトルの磁場依存性

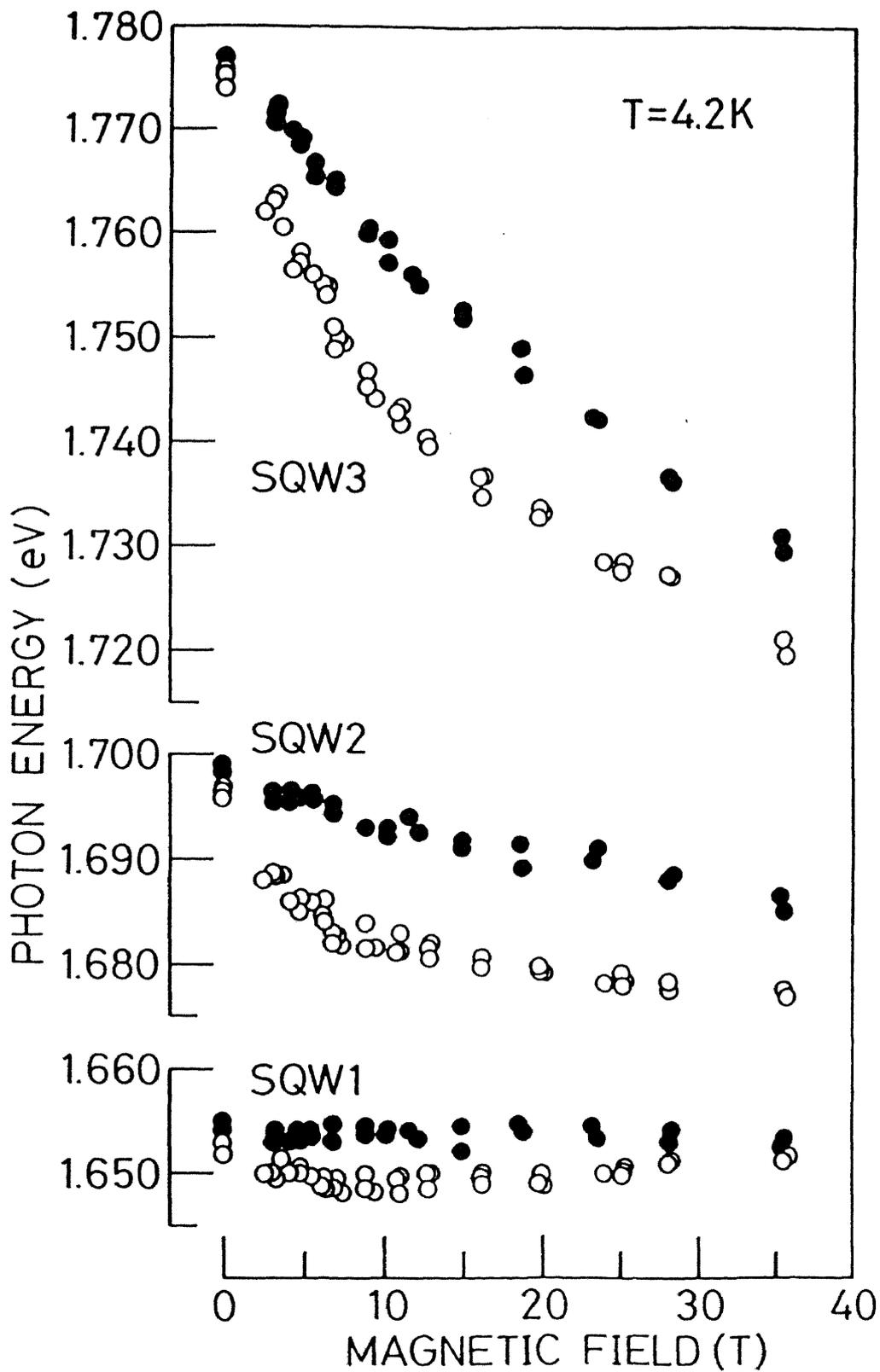


図5-5 単一量子井戸層における発光ピーク位置の磁場依存性
○：Faraday配置、●：Voigt配置

5-3 励起子のヘテロ界面への局在効果

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造において、量子井戸層内の励起子は、その波動関数がCd_{1-x}Mn_xTe障壁層へしみ出すことにより、障壁層内のMn²⁺イオンとsp-d交換相互作用することができる。一方、この超格子構造に関する従来の研究による報告では、Kronig-Pennyモデルより見積られる波動関数のしみ出しから予想されるシフトより大きな、異常なREDシフトが観測されていた[95]。これは、励起子がヘテロ界面に局在しているためと考えられ、局在の原因としては、CdTeとCd_{1-x}Mn_xTe間の格子歪みによる欠陥[95,96]、磁気ポーラロン効果[51,95-97]、界面のトポロジカルな乱れ（膜厚揺らぎ）[50]等が励起子を捕獲する効果が考えられてきた。

この励起子の局在効果により、超格子構造の光物性は大きく変化することが予想される。そこで本研究では、容易にかつ制御性よく変化させ得る基板温度をパラメータとして、基板温度の異なる2つの試料系を作製し、励起子発光の磁気光学測定結果からそれらの励起子局在効果に関する特性評価を行った。前述のように、sp-d交換相互作用は短距離相互作用なので、比較的低磁場側で観測が予想される発光ピーク位置の巨大ゼーマン分裂によるREDシフトの大きさから、その波動関数の障壁層へのしみ出しの程度を見積ることができる。また、高磁場側で観測が予想される励起子の反磁性シフト、その印加磁場方向依存性からは、励起子の次元性、即ち局在の割合に関する情報が得られると考えた。

表5-2に、本節で扱う超格子構造の各種パラメータを示した。基板温度320℃で作製した試料シリーズをlower-T_s sample、360℃で作製した試料シリーズをhigher-T_s sampleと呼ぶことにする。

図5-6に、#S2、図5-7に、#S5のFaraday配置に於ける4.2Kでの発光スペクトルの磁場依存性を示す。低磁場側で双方とも巨大ゼーマン分裂による発光ピーク位置のREDシフトが観測され、そのシフト幅は#S5の方が大きいことがわかる。また、高磁場側で#S2には反磁性シフトが観測されたのに対し、#S5では観測されなかった。

基板温度320℃で成長を行った#S2から#S4の発光ピーク位置の磁場依存性を図5-8に示す。すべての試料において約10T以下の低磁場側で、巨大ゼーマン分裂によるREDシフトが観測された。障壁層中のMnスピンの磁場による偏極が飽和したとき、若しくは、磁場による波動関数の縮みによって障壁層中の励起子のしみ出しの程度が小さくなったときにこのREDシフトは飽和すると考えられる。(2-18)式における $x\langle S_z \rangle_{Mn}$ の値は、 x が0.1~0.4の範囲ではほとんど変化しないので[45]、飽和する磁場が、#S2、#S3、#S4の順に高磁場側にシフトしていくのは、CdTeとCd_{1-x}Mn_xTeのエネルギーギャップの差が小さくなるにつれ、#S2、#S3、#S4の順で波動関数のしみ出しが大きくなっていることが原因と考えられる。また、各試料ともVoigt配置でのゼーマンシフトの大きさが、Faraday配置でのものと比べて小さいのは、磁場が加わり励起子波動関数が縮むことによってCdTe量子井戸層内に励起子が更に閉じ込められる効果が、Voigt配置の方が大きいことを反映していると考えられる。

各試料とも高磁場側で反磁性シフトが観測された。このシフトの傾きは、キャリア

がサイクロトロン運動がしやすい、即ち、有効質量が軽いときに大きくなることから、Faraday配置での傾きとVoigt配置でのそれとの差は、超格子本来の閉じ込め効果によって超格子面内よりも成長方向にキャリアが動きにくいことを反映していると考えられる。CdTeとCd_{1-x}Mn_xTeのエネルギーギャップの差が大きく閉じ込め効果がlower-T_s sample内で一番強いことが予想される# S 2で反磁性シフトの異方性が一番大きいのは、このことが原因と解釈される。

図5-9に基板温度360℃で成長を行った# S 5、# S 6の発光ピーク位置の磁場依存性を示した。その磁場依存性は、lower-T_s sampleで得られた結果と比較して次に示す2点で大きく異なっていることがわかる。

- (1) Faraday配置、Voigt配置双方ともに反磁性シフトが観測されなかった。
- (2) 特にFaraday配置で大きなREDシフトが観測された。

Faraday配置で反磁性シフトが観測されないのは、この励起子が2次元的であることを示している。面内方向でサイクロトロン運動するのにもかかわらず反磁性シフトが観測されないのは、この2次元性が超格子本来のものでなく、更に励起子が2次元的に局在していることを示している[98]。このことは、Voigt配置で、L_wが約50Åであるにもかかわらず、サイクロトロン半径が約40Åになる40Tの強磁場下でも反磁性シフトが観測されないことと矛盾しない。

(2) で示した大きなREDシフトは、従来報告されてきた結果と類似している。例えば、CdTe(67Å)/Cd_{0.72}Mn_{0.28}Te(93Å)系で24meV[89]、CdTe(71Å)/Cd_{0.76}Mn_{0.24}Te(128Å)系で20meV[95]のシフトが観測されている。# S 6はこれらに比べ励起子の波動関数のしみ出しが大きいと予想されるのにもかかわらず、そのシフトは14meVと小さいことからこの大きなREDシフトには試料依存性があると考えられる。図5-10に、低磁場領域での# S 6の発光ピーク位置の磁場依存性を、Cap Layer即ち、障壁層の励起子発光のそれと比較したものを示す。低磁場領域では磁場による波動関数の縮みの効果は小さいので、ピーク位置の磁場によるシフトの傾き、g_{eff}の大きさを比べることで波動関数のしみ出しの程度を見積ることが出来ると考えられる。図中にそれぞれの傾きの大きさを示したが、量子井戸層の励起子のg_{eff}は、障壁層のその約6割であることから、その励起子の波動関数は約6割程度障壁層にしみ出していると見積ることが出来る。この値はKronig-Pennyモデルによって予想される値に対して非常に大きいので、higher-T_s sampleはlower-T_s sampleに比べてL_wが小さいが、この大きなREDシフトは、L_wが小さいことのみが原因でなく、むしろ(1)の結果も考慮して励起子のヘテロ界面への局在効果による寄与が大きいと考えられる。即ち、励起子がヘテロ界面に局在しているために、障壁層へのその波動関数のしみ出しの度合いが大きくなった結果、巨大ゼーマン分裂による大きなREDシフトが観測されるようになったと考えられる。

このように、励起子発光の磁気光学特性が試料の成長条件によって大きく変化することを明らかにしたのは本研究が初めてのことである。そしてこの変化は、基板温度の変化によって励起子のヘテロ界面への局在の度合いが変化したことによると考えられる。この励起子の局在化の原因としては、それが基板温度の変化に大きく影響を受けていることから、次の3つが考えられる。

第5章 CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造

まず第1には、基板温度の上昇によってMBE成長中の表面原子のmigrationが促進され、higher-T_s sampleの方がlower-T_s sampleに比べて急峻なヘテロ界面が形成されていることがその原因として挙げられる。X線回折パターン測定の結果、higher-T_s sampleでは、図5-2に示すように4次程度までサテライトピークが観測されたのに対し、lower-T_s sampleでは1次のピークしか観測されなかったため、界面の乱れはhigher-T_s sampleの方が小さいと考えられ、このことは、higher-T_s sampleの方が急峻なヘテロ界面が出来ているという解釈と矛盾しない。もし急峻なヘテロ界面が出来ていて、CdTeとCd_{1-x}Mn_xTeの格子定数の差から生じるCdTe層内の圧縮歪がCdTe層内で急峻に緩和されていれば[18]、界面付近に重い正孔の価電子帯準位がスパイク状になった2次元的なポテンシャルが出来ることになる[84]。しかしながら一方で、基板温度が高いことによって、ヘテロ界面の乱れを誘因するMn²⁺イオンの拡散が促進されることも予想される。

次に考えられるのは外因性のものであり、それらはヘテロ界面の乱れ[50]と、ヘテロ界面での不純物の偏析[99]である。前者は、先に述べたようにX線回折パターンより、higher-T_s sampleの方が界面の乱れが小さいと考えられるので否定される。

ヘテロ界面への不純物の偏析は、CdTeとCd_{1-x}Mn_xTe間の偏析係数の違い、若しくは格子欠陥による不純物の捕獲が原因として考えられる[99]。そのどちらにしても、基板温度上昇によって不純物の拡散が促進され、その結果higher-T_s sampleで不純物の偏析が著しくなったと考えると矛盾がない。CdTe内の不純物として考えられるCu、In等がヘテロ界面に偏析すれば、それらは励起子の束縛中心になるので[33,75,77,78]、励起子のヘテロ界面への局在化が生じる。

本節で示した実験結果によって、基板温度320℃で作製したCdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe試料に比べ、360℃で成長させたものにおける励起子の方がヘテロ界面により局在していることが明らかになった。その原因が不純物の偏析による励起子の局在化であれば、CdTe量子井戸層内にその位置を制御して不純物をドーピングすることによって、CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造の磁気光学特性を制御できる可能性がある。

表5-2 本節で扱ったCdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造の構造パラメータ

試料No.	L _w (Å)	L _b (Å)	x	T _s (°C)
# S 2	66	88	0.44	320
# S 3	94	65	0.29	320
# S 4	83	80	0.08	320
# S 5	45	102	0.46	360
# S 6	46	62	0.27	360

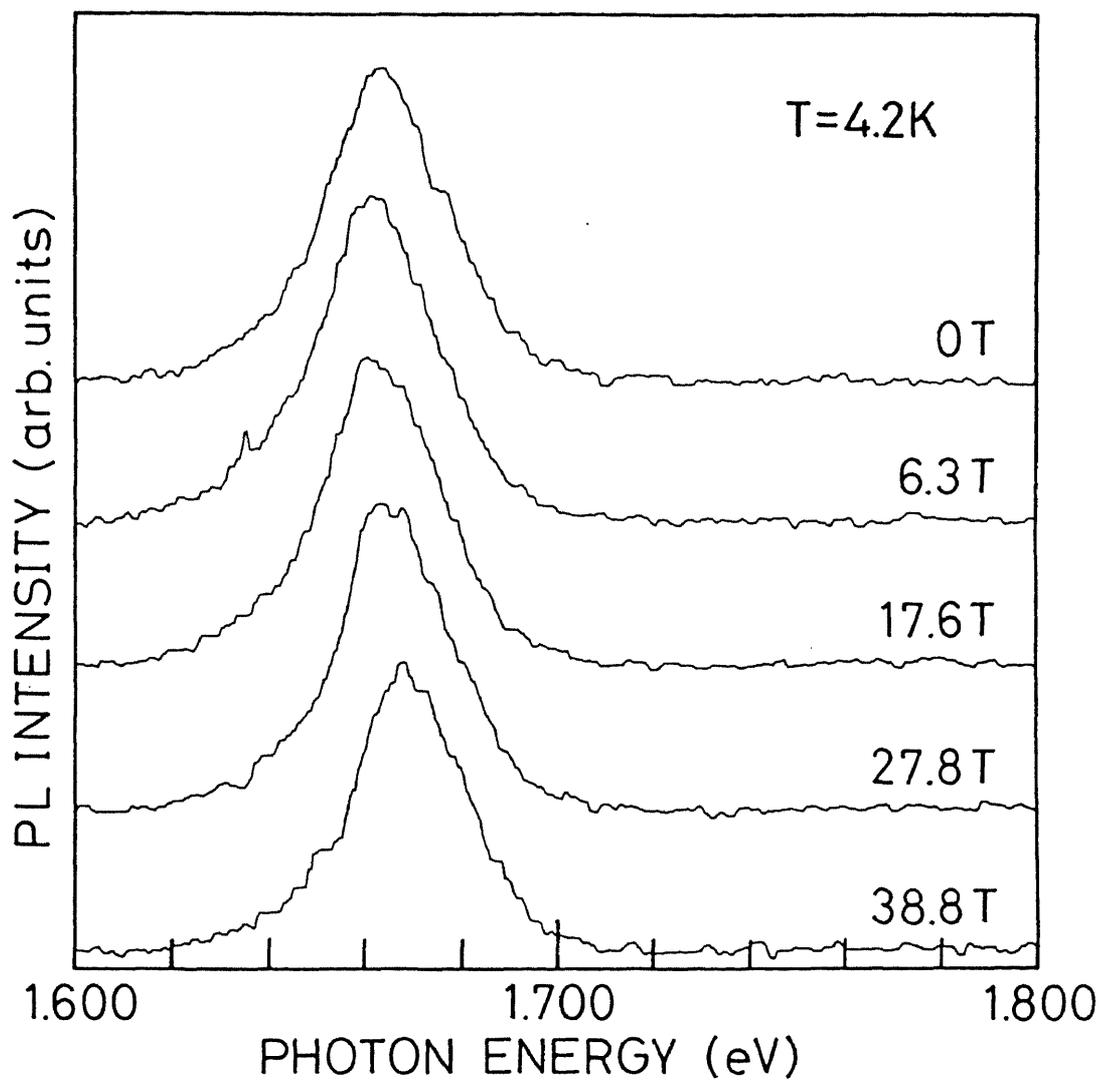


図5-6 # S 2 の励起子発光スペクトルの磁場依存性 (Faraday配置)

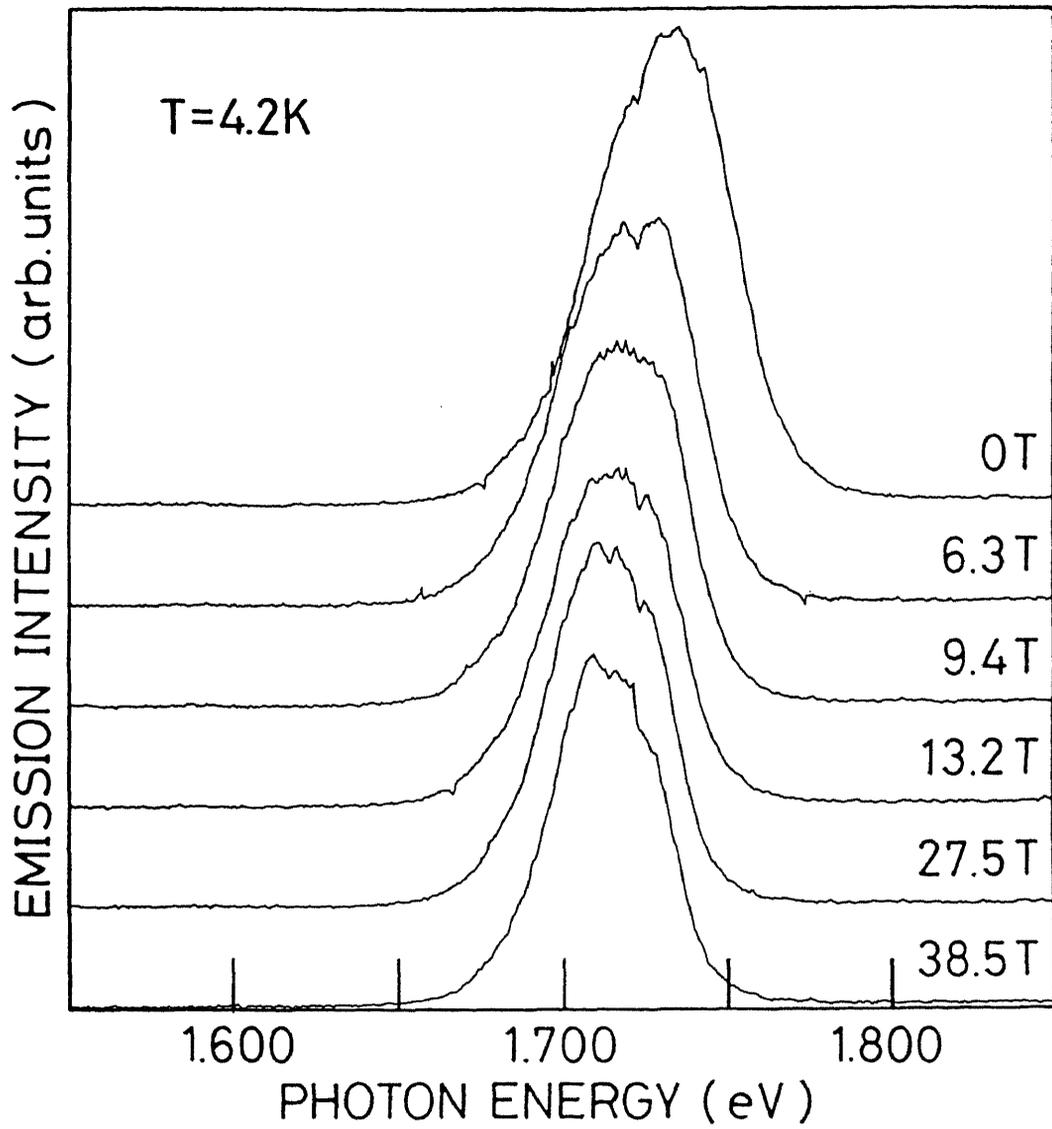


図5-7 # S 5 の励起子発光スペクトルの磁場依存性 (Faraday配置)

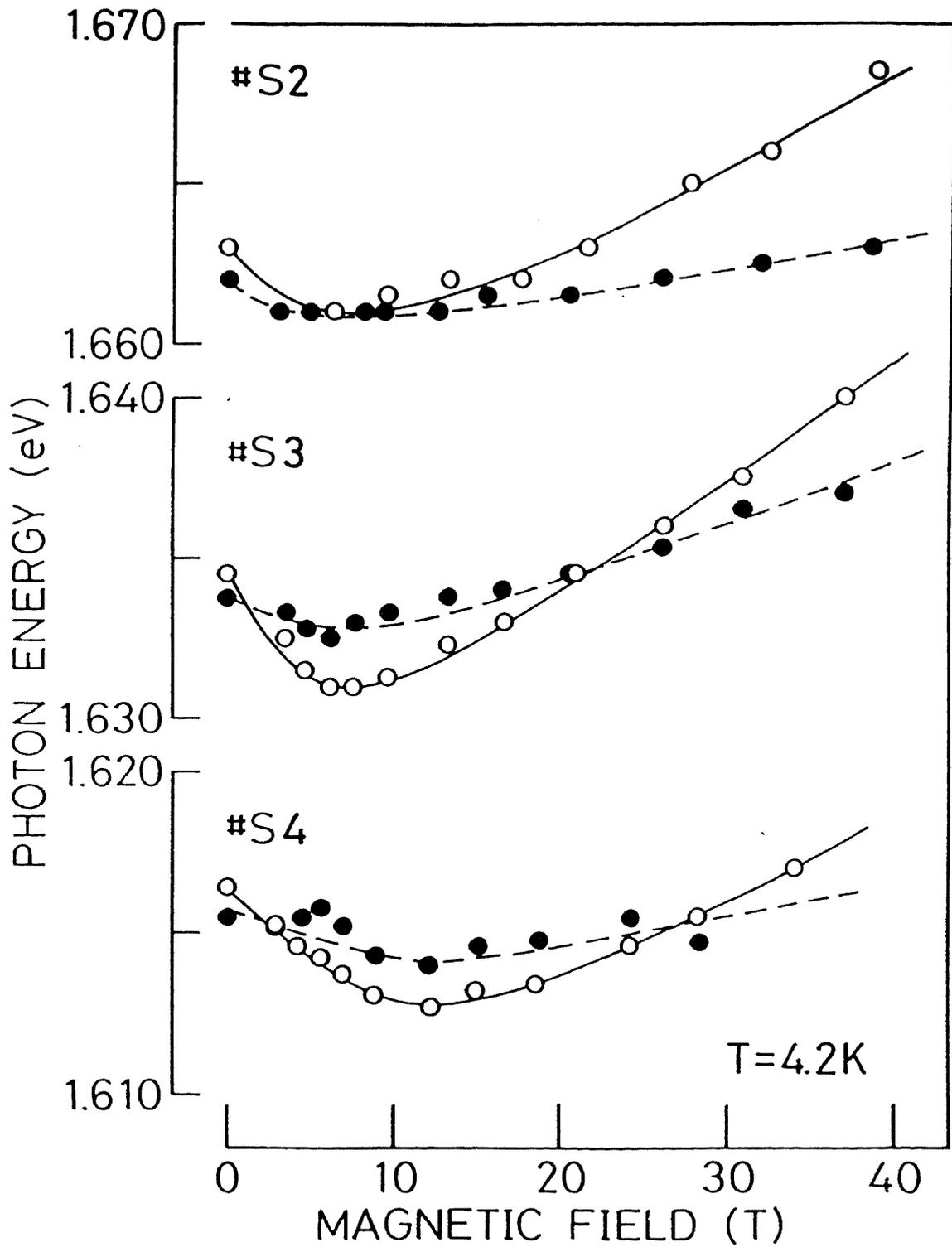


図5-8 lower-T_s sampleにおける発光ピーク位置の磁場依存性

○ : Faraday配置、● : Voigt配置

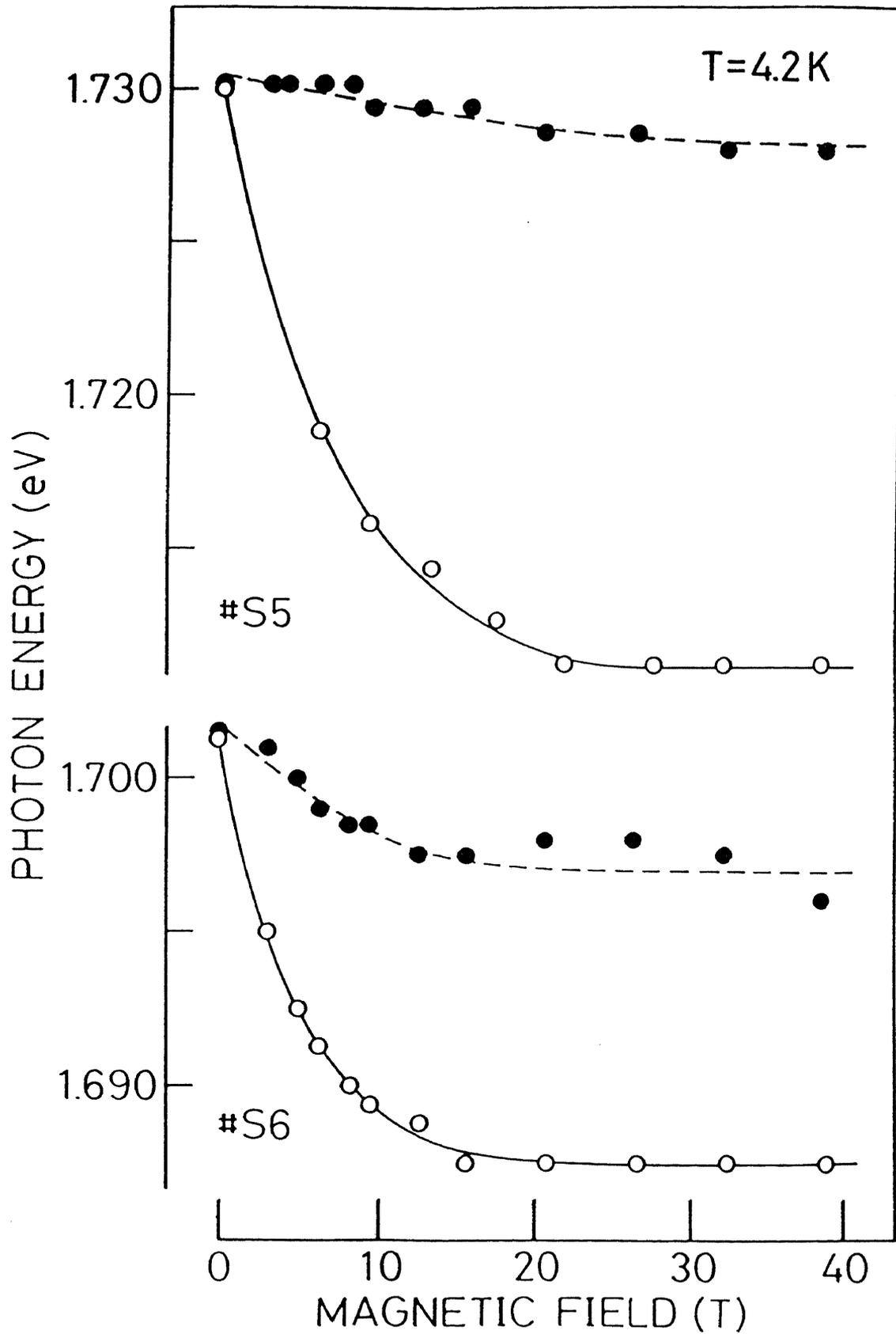


図5-9 higher-T_s sampleにおける発光ピーク位置の磁場依存性
○：Faraday配置、●：Voigt配置

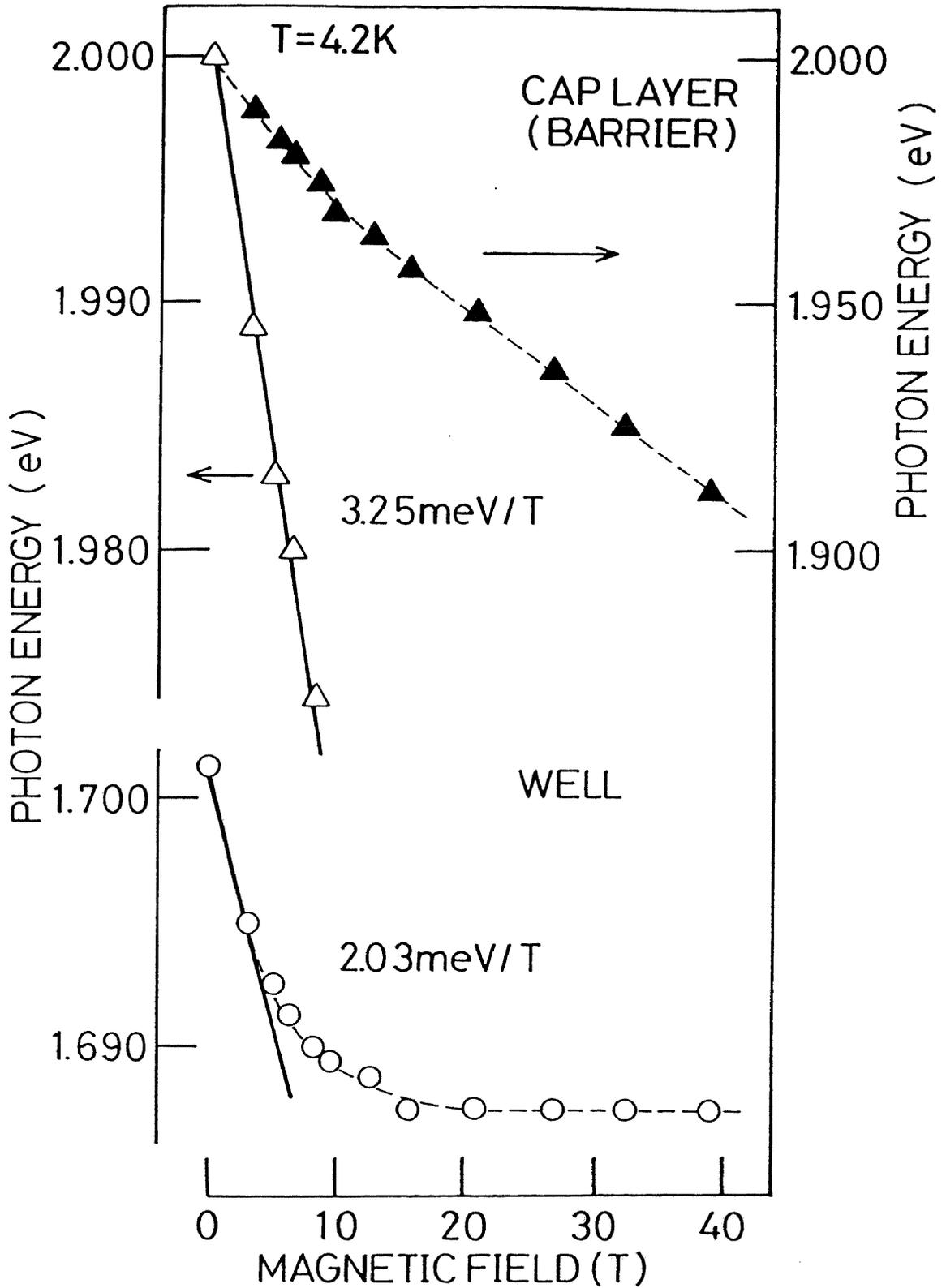


図5-10 試料# S6におけるCap Layerからの発光 (三角印)、及び量子井戸層からの発光 (丸印) それぞれのピーク位置の磁場依存性 (Faraday配置)

5-4 CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe ($x=0.18$)超格子構造における励起子磁気ポーラロン

5-4-1 キャラクターゼーション

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造における励起子磁気ポーラロンのダイナミクスを調べる為には、5-2節で述べたように励起子が界面の乱れに局在してエネルギー緩和することによる影響を評価しておくことが必要である。そこで、 x が等しく量子井戸層幅 L_w と障壁層幅 L_b を変化させたMQWを持つ一連の試料を作製し、それらを用いて励起子発光の時間分解測定を行った。多少の試料依存性は予想されるものの、 x が等しいことから各試料の励起子の局在効果はほぼ等しくなることが期待され、また L_w と L_b の変化によって超格子本来の波動関数の閉じ込め効果が異なった試料が得られることになる。更に、試料作製条件は、5-3節で述べたlower- T_s sampleと同じにし、局在効果をなるべく小さくするようにした。表5-3に、本節で扱う3つの試料の L_w と L_b を整理して示した。

零磁場に於けるこれらの試料の、4.2Kにおける発光スペクトルを図5-11に示す。 L_w の小さな試料ほど、励起子の閉じ込め効果により発光ピーク位置は高エネルギー側へシフトしている。また、図5-12には、励起子発光ピーク位置の磁場依存性を示した。 L_w の小さな試料ほど、Faraday配置で低磁場側に見られるREDシフトが大きくなり、また反磁性シフトの傾きの異方性が大きくなっていくことがわかる。前者は、量子井戸層内励起子の波動関数の障壁層へのしみ出し量が多くなったことに起因すると考えられる。また、後者は、励起子の有効ボア半径 a_b^* に対し、 $L_w > a_b^*$ から $L_w \approx a_b^*$ に近づくにつれ、励起子の閉じ込め効果による異方性が大きくなったことを反映していると考えられる。図5-13に、低磁場領域でのそれらの磁場依存性を、Cap Layer即ち障壁層の励起子発光のそれと比較したものを示す。5-3節で行ったのと同じようにして、#S7→#S9の順で波動関数のしみ出し量が大きくなっていることがわかり、この結果を用いて、これらの試料の励起子発光の時間分解測定結果を定性的に評価した。

5-4-2 時間分解発光測定結果

図5-14～図5-16は、それぞれ#S7～#S9の2Kにおける時間分解発光スペクトルである。図中実線で発光ピーク位置の時間変化を示した。3つの試料とも数百psec間にエネルギー緩和していることがわかり、そのシフト量を ΔE で定義した。 ΔE の値は、表5-3に整理した。またどの試料においても、1nsec程度でエネルギー緩和は完全に飽和し、エネルギーシフトがなくなっていることがわかった。

表5-3には発光寿命 τ_{PL} と、 ΔE の時間変化から決めたエネルギー緩和時間 τ_{MP} の値を示してある。 $\tau_{PL} > \tau_{MP}$ であることから、 ΔE の大きさは励起子の発光寿命に制限を受けていないことがわかる[88]。よって、この時間内に生じた ΔE の大きさを各試料で比較することに意義があると判断される。

表 5-3 本節で扱う CdTe/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te 超格子構造の構造パラメータ、
時間分解発光測定結果と波動関数のしみ出し $|\Psi|^2$

試料No.	L _w (Å)	L _B (Å)	τ_{MP} (psec)	τ_{PL} (psec)	ΔE (meV)	$ \Psi ^2$
# S 7	125	105	200	320	2.3	2.4×10^{-2}
# S 8	95	54	200	270	2.9	5.9×10^{-2}
# S 9	66	51	200	580	3.2	12.4×10^{-2}

$$|\Psi|^2 = 0.88 |\Psi_h|^2 / 1.1 + 0.22 |\Psi_e|^2 / 1.1$$

$|\Psi_h|^2$: 正孔の波動関数が障壁層にしみ出す割合

$|\Psi_e|^2$: 電子の波動関数が障壁層にしみ出す割合

(バレンスバンドオフセットは10%とした)

(それぞれの係数はMn²⁺イオン3d電子スピンの交換積分の値の比を反映させたものである。)

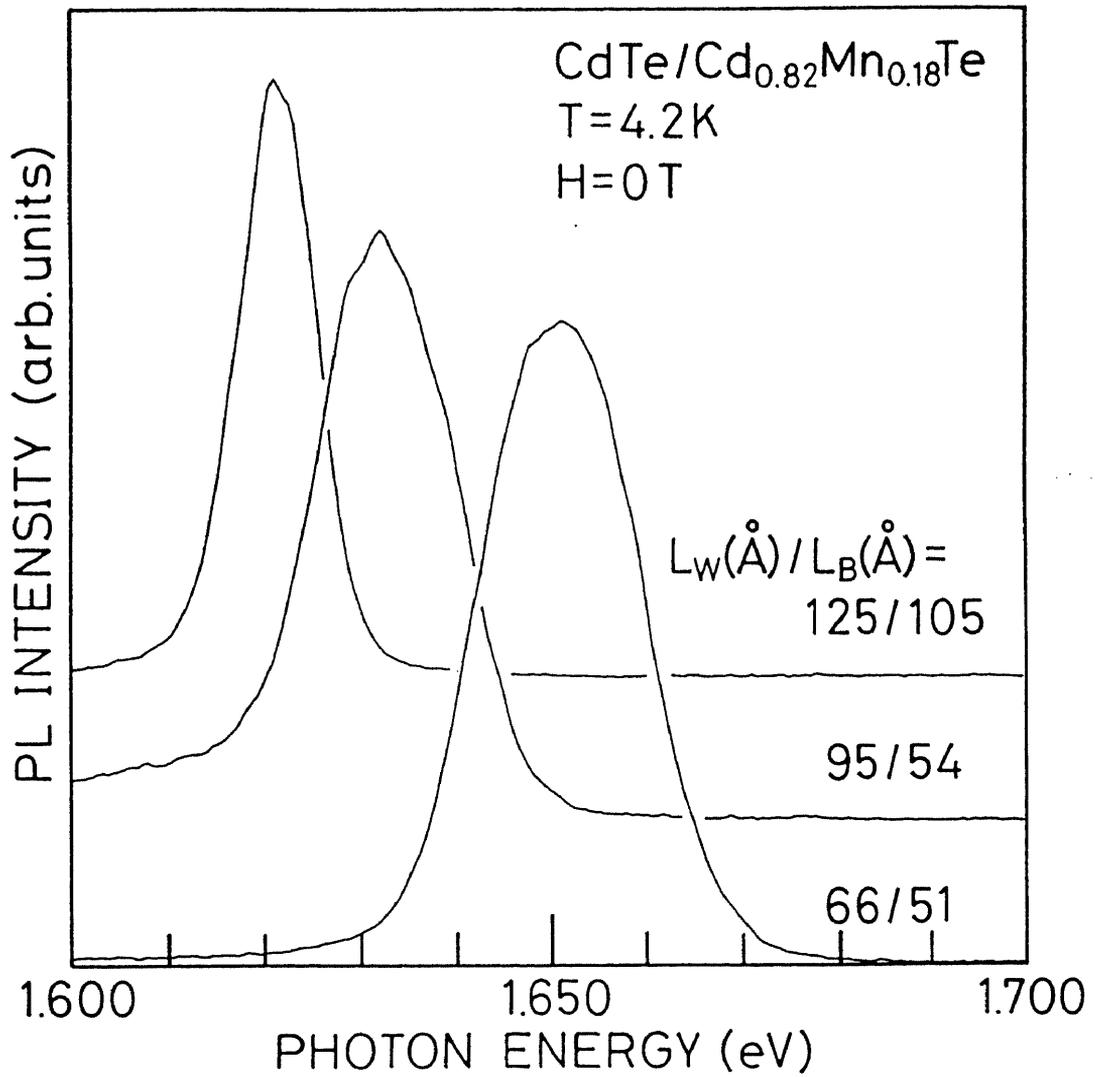


図5-11 CdTe/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te超格子構造の発光スペクトル

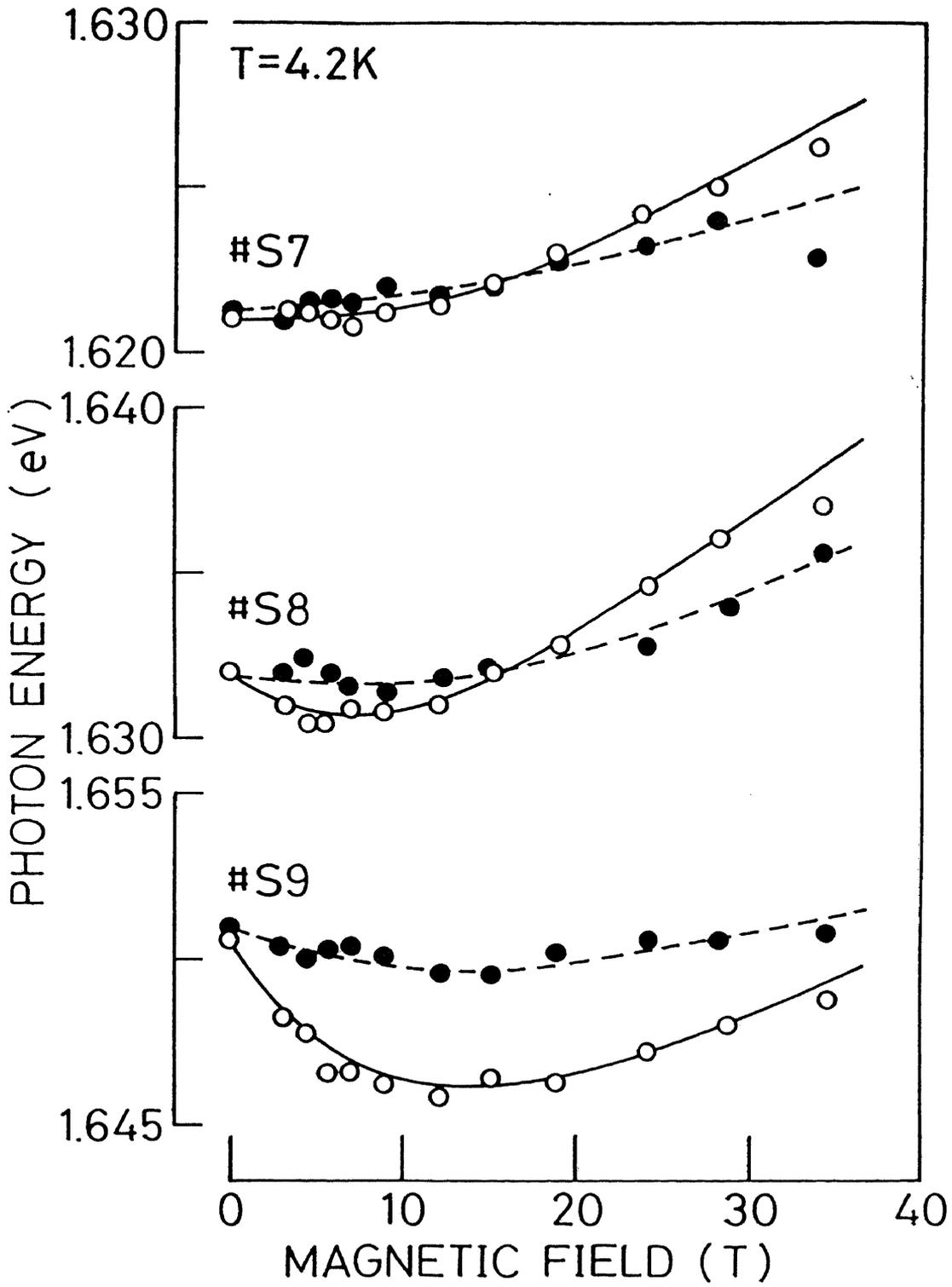


図5-12 CdTe/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te超格子構造における発光ピーク位置の磁場依存性
○：Faraday配置、●：Voigt配置

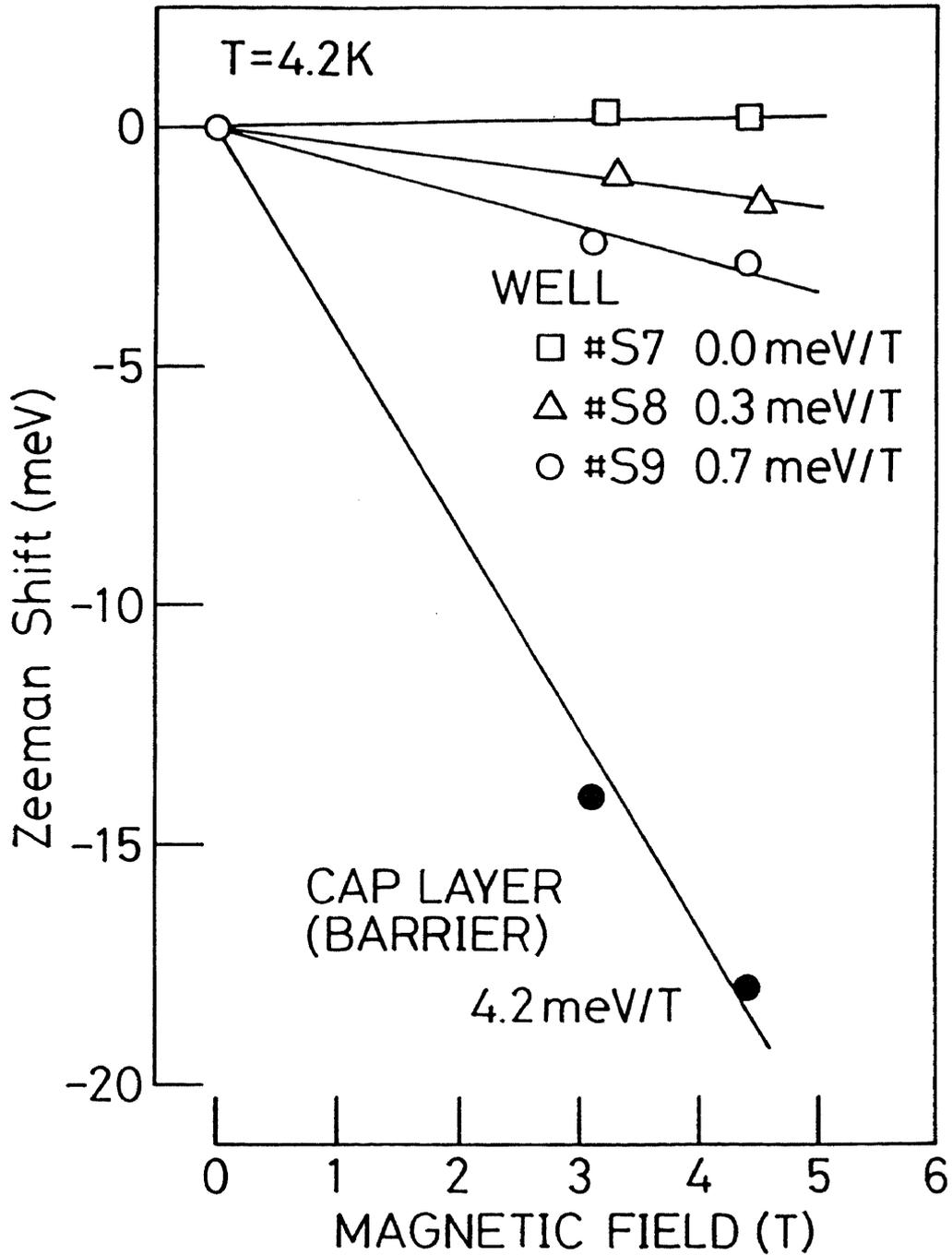


図5-13 CdTe/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te超格子構造におけるCap Layerからの発光(黒印)、及び量子井戸層からの発光(白印)それぞれのピーク位置の磁場依存性(Faraday配置) 縦軸は各発光の巨大ゼーマン分裂によるREDシフトの大きさで表した

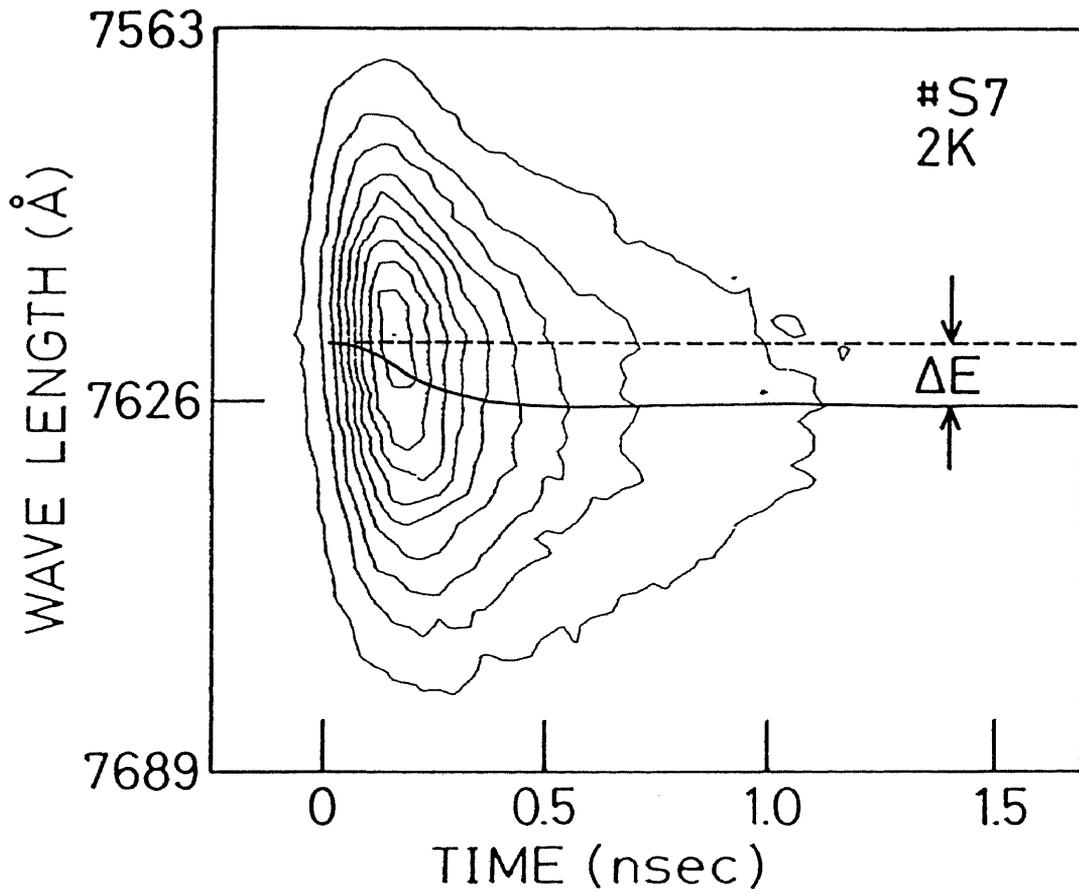


図5-14 CdTe(125 Å)/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te(105 Å)超格子構造 (#S7)における発光スペクトルの時間変化

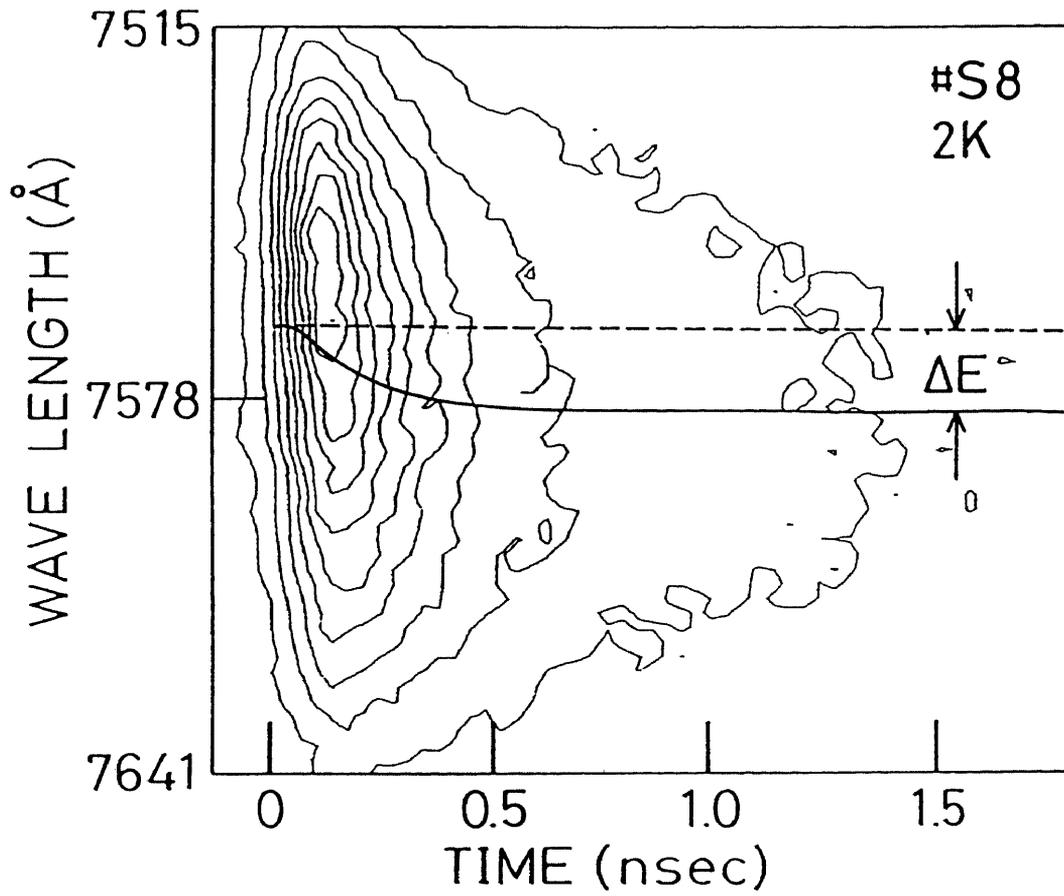


図5-15 CdTe(95 Å)/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te(54 Å)超格子構造 (#S8)における
発光スペクトルの時間変化

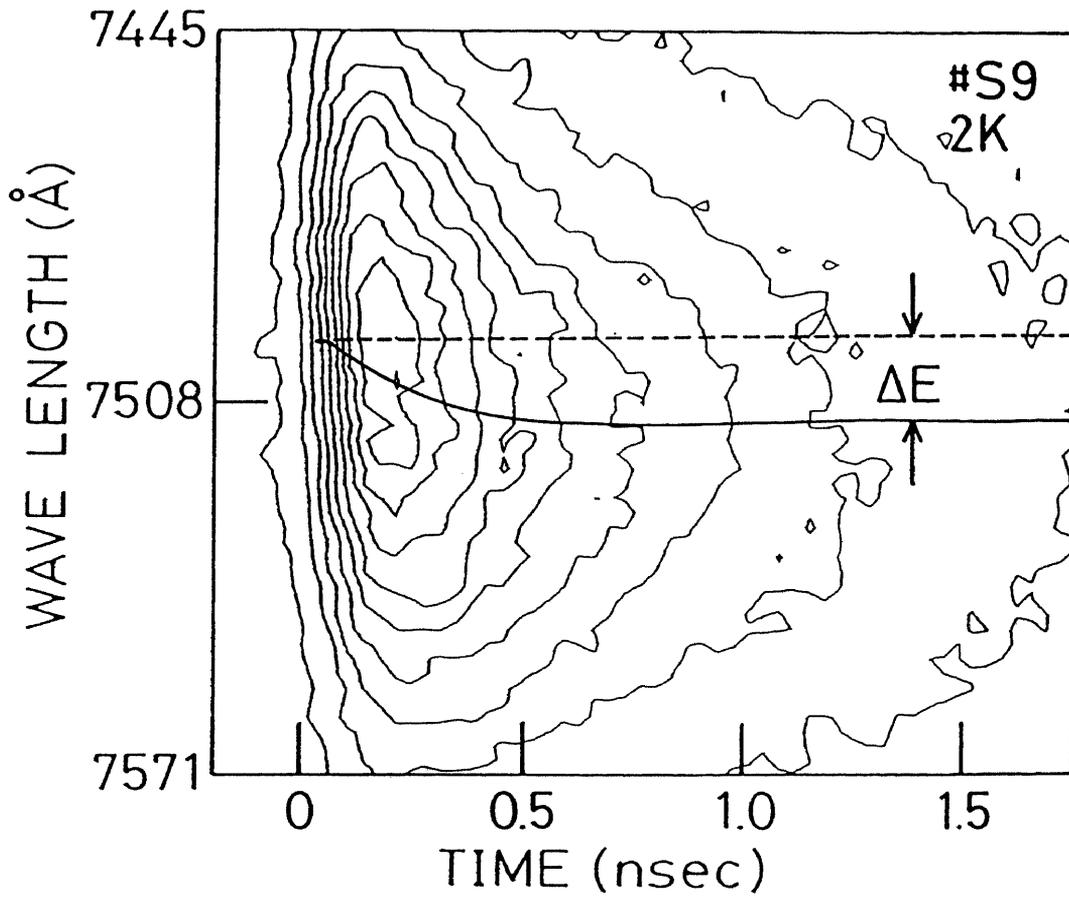


図5-16 CdTe(66 Å)/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te(51 Å)超格子構造 (#S9)における
発光スペクトルの時間変化

5-4-3 励起子磁気ポーラロンモデル

図5-14～16で観測された ΔE は、励起子磁気ポーラロン形成に起因するものと考えられる。以下に、その理由を列挙する。

(1) 図5-17は、励起子発光強度の温度依存性である。縦軸は、Sturgeらによって報告された無次元量で、低温側でのこの量の温度に対する傾きは局在準位から励起子が熱活性化される際の活性化エネルギー、 E_a 、を反映している[55,56]。図から各試料の E_a がほぼ等しいことがわかる。

一方、 ΔE の値は、次のような成分に分けられると考えられる。

$$\Delta E = \Delta E_{MP} + \Delta E_L \quad (5-1)$$

ΔE_{MP} 、 ΔE_L はそれぞれ、励起子磁気ポーラロン形成、励起子の界面への局在によるエネルギー緩和成分である。 ΔE_L と E_a には比例関係があることが予想されるので、図5-17の結果から、 ΔE_L は各試料においてほぼ同様と見做すことが出来、従って、観測された ΔE の変化は、 ΔE_{MP} の変化であると考えることができる。

Kronig-Pennyモデルを用いて計算した量子井戸層励起子の障壁層へのしみ出しの度合いに、正孔と電子のMnスピンの $sp-d$ 交換相互作用の強さの違いによる重みを付けた値、 $|\Psi|^2$ 、を計算した結果を表5-3に示してある。#S7→#S9の順にこの値は大きくなっており、また磁気光学測定の結果もこの順で波動関数のしみ出しが大きくなっていることを示していた。更に、 ΔE も#S7→#S9の順で大きくなっていることをあわせて考えると、 $|\Psi|^2$ 、磁気光学測定結果、 ΔE それぞれの比の値は一致しないものの、定性的には、 ΔE_{MP} がこの波動関数の障壁層へのしみ出しの度合いが大きくなるにつれ大きくなっていると解釈できる。即ち、励起子が交換相互作用をするMnスピンの量が大きいほど、 ΔE が大きいので、このことから ΔE の各試料による差は、励起子磁気ポーラロン形成に起因していると考えられる。

(2) 数百psec後には、どの試料においてもエネルギー緩和が飽和したが、もし、ポテンシャル揺らぎに励起子が局在していくプロセス(2-3-3節参照)が支配的に存在している場合には、このような飽和が励起子発光ピーク位置の時間変化に観測されるとは考えにくく、時間変化に対してその発光位置は継続的に低エネルギーシフトしていくはずである[100]。このことは、間接的に(5-1)式の、 ΔE_L が小さいことを示唆しており、よって、 ΔE は磁気ポーラロン形成によるエネルギーシフトと考えられる。ヘテロ界面の乱れによる励起子の感じている閉じ込めポテンシャルは、図5-17で得られた E_a と同じと見做すことが出来、これは6～7meVもあった。時間分解発光測定を行った2Kに於ては、励起子にとってこのポテンシャルはかなり深いのでThermal Activatingプロセスがなく[55,56]、また、それぞれがisland状になっているためにPhonon-Assisted-Transferプロセスも生じないので[50]、励起子局在過程が時間分解発光測定結果に現われてこないと考えるのが矛盾ない。

(3) バルク結晶にて観測されている磁気ポーラロン形成時間は数十～数百psecであり[39,40,47-49]、 τ_{MP} はこの範囲にある。このことは、 ΔE が励起子磁気ポーラロン形成によるものであることを支持すると考えられる。

(1) で述べたように、 ΔE は障壁層中にしみ出した井戸層の励起子の波動関数が大きくなるにつれて大きくなっている。これは、 $sp-d$ 交換相互作用によって整列するMnスピンの量と ΔE が比例関係にあることを示している。一方、その形成時間には、実験誤差内で試料間の差がなかった。CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe超格子構造では、バレンスバンドオフセットが小さいことより[94,101,102]、Mnスピンの相互作用するのは主に正孔である。よって、電子を正孔に変えて(4-2)式に示した励起子磁気ポーラロンモデルを適用すると[48]、障壁層のMn組成が等しいので正孔とMnスピンの散乱確率が等しく、その結果、 τ_{MP} が変化しないと考えられる。

5-4-4 結論

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe($x=0.18$)超格子構造を作製し、それらについて磁気光学測定及び時間分解発光測定を行った結果、次のような知見を得た。

発光ピーク位置の時間経過に従って生じる低エネルギー側へのシフトの幅が、Kronig-Pennyモデルによる計算、また磁気光学測定の結果から予想される量子井戸層内励起子波動関数の障壁層へのしみ出しの量と比例関係にあることがわかった。この結果と発光強度の温度依存性の結果等を併せて考察したところ、このエネルギーシフトは、量子井戸層内の励起子が障壁層内のMnスピンの交換相互作用を持ち磁気ポーラロンを形成することに起因するものと解釈された。

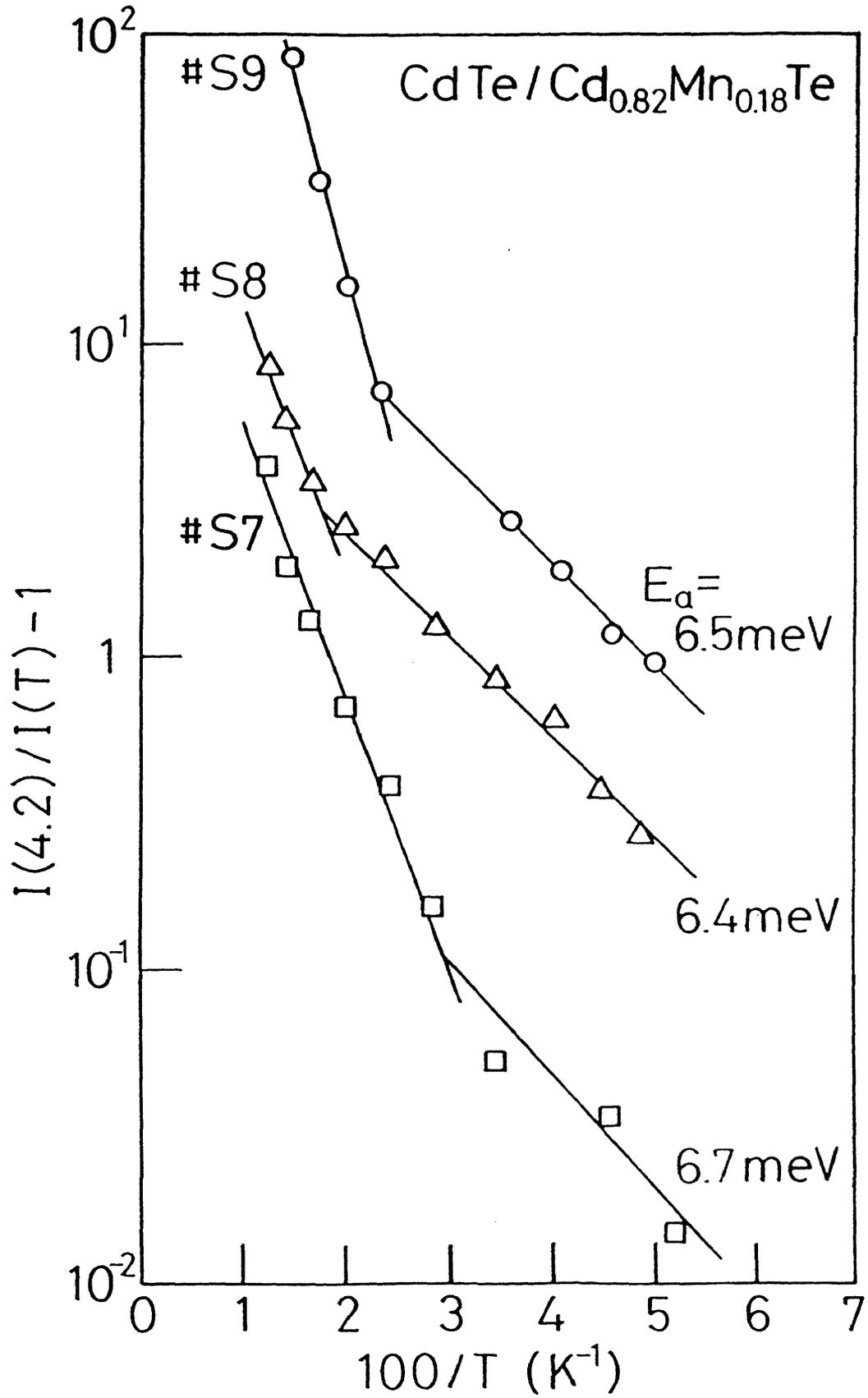


図 5-17 CdTe/Cd_{0.82}Mn_{0.18}Te超格子構造における励起子発光強度の温度依存性

第 6 章 Mn^{2+} イオンに 関連した発光

< d 電子に対する

p - d 混成の効果 >

6 - 1 序論

6 - 2 発光スペクトル測定結果

6 - 3 発光の起源と

そのメカニズム

6 - 4 他の物質群との比較

6 - 5 結論

6-1 序論

Cd_{1-x}Mn_xTeに於て、そのエネルギーギャップが2.2eV以上になると、組成 x によってほとんど変化しない2.2eV吸収端が、バンド吸収端と共に観測される(図6-1) [8]。これは結晶場内でのMn²⁺イオンの3d電子における内殻遷移⁶A₁→⁴T₁に起因するものと同定されている。Mn²⁺イオンの3d電子準位が交換分裂し、更に結晶場によって分裂する様子を図6-2に示す。Moriwakiらによって、Tanabe-Suganoダイヤグラムを用いた解析が行われ、ラカーパラメータの決定等が行われている[13]。

一方、エネルギーギャップが2.0eV付近になると、2.0eV付近にピークを持つブロードな発光が観測され[10-13,28]、これについてはMn²⁺イオンに関連した発光(Mn発光)であると考えられているが、その起源及びメカニズムは明らかになっていない。多くのグループがこの発光を2.2eV吸収端からの類推で、⁴T₁→⁶A₁遷移によるものとして考えているが、発光が非常にブロードであること、発光スペクトル内に構造があること等がそれでは説明できない。また従来、この発光の研究はBridgman法等で作製された試料を用いて行われていたが、この方法では組成の制御が難しく、組成と共に変化する試料の結晶性等の影響で得られた結果に試料依存性があり、発光の起源を同定できるような実験結果を得ることが出来なかった。

本研究では、Cd_{1-x}Mn_xTeを蛍光体としてとらえ、このd電子系に関連した発光を調べることで、d電子系に対するsp電子系の影響について考察を加えることができると考え、Cd_{0.6}Mn_{0.4}TeにおけるMn発光について実験を行った。特に、MBE法を用いて試料を作製する利点を活かし、 x が一定でMBE成長中の基板温度の異なる試料シリーズを作製し、試料の結晶性とMn発光の関係を明らかにした。また、Mn発光の磁場依存性、励起光強度依存性も調べた。これらの実験結果は6-2節に示す。なお、本章で用いたCd_{0.6}Mn_{0.4}Te試料はすべて、GaAs基板上に1μm以上のCdTeをバッファ層として約1μm成長させたものである。

それぞれの実験の目的を整理すると以下のようになる。

(1) 結晶性との相関：Mn発光と競合する励起子発光の強度が、結晶性が悪くなることで減少してしまわない範囲で結晶性を変化させることで、光励起されたバンドキャリアからMn²⁺イオンにどのようにエネルギーが伝達されるかについて何らかの知見が得られると期待される。本研究では、MBE成長中の基板温度を結晶性のパラメータとした。基板温度の上昇によって、結晶中の欠陥が増加することが予想される。基板温度を320℃から400℃に上げることで、CdTeでは、欠陥に束縛された励起子発光の強度が大きくなることが明らかになっている。その1例として、図4-2における#F3と#F4の発光スペクトルを比較すると、line-dとして示した(Defect, X)の発光線がその基板温度が高い#F4で現われていることがわかる。#F3と#F4を比較して、励起子発光そのものの強度は基板温度上昇によって減少していないことが明らかで、基板温度のこの範囲での変化は、実験の目的を達成するための前述の条件を満たしている。

(2) 磁気光学測定：Γ₆、Γ₈バンドのエネルギー準位は、sp-d交換相互作用の為磁場が加わると大きく変化する(2-3-1節)。よって、Mn発光の磁場依存性を調べる

第6章 Mn²⁺イオンに関連した発光

ことで、Mn発光のメカニズムに Γ_6 、 Γ_8 バンドのキャリアがどのように関与しているかの知見が得られることが期待される。

(3) 励起光強度依存性：発光強度 (I_L) の励起光強度 (I_{ex}) 依存性を、 $I_L \propto I_{ex}^z$ としたとき、Mn発光に通常の半導体における励起子発光の様にIntrinsicなプロセスのみが関与していれば $z \geq 1$ であり、またバンド-不純物準位間遷移による発光のようにExtrinsicなプロセスが関与していれば $z < 1$ になると考えられる[31,35]。

3つの実験結果はMn発光の特性を明らかにし、そのことによって、実験結果と従来の研究で提案されていた発光モデルとの比較、そして新しい発光モデルの提案を行うことが出来たので6-3節で述べる。また、6-4節では、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ のMn発光と、4f電子系あるいは、他の物質群での3d電子系の発光との比較を行い、6-5節ではその比較の結果得られた知見をふまえて、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ におけるMn発光に対するp-d混成の効果を明らかにする。

なお、本章で扱っている試料の組成、 x 、は、発光スペクトル測定によって得られた局在励起子発光ピーク位置、 E_{L2} 、より、次式を用いて決定した[4]。

$$E_{L2} = 1.575 + 1.536x \text{ (eV)} \quad (6-1)$$

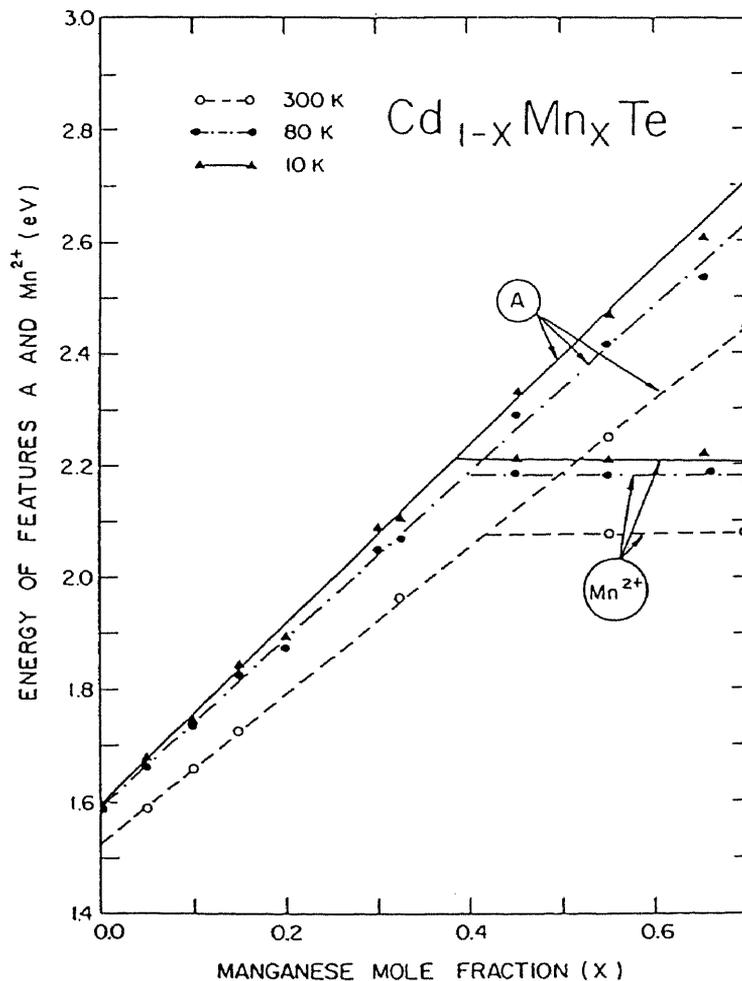


図6-1 吸収位置の組成比 x 依存性[8]

A: バンド吸収端、 Mn^{2+} : Mn^{2+} イオンに関連した吸収端

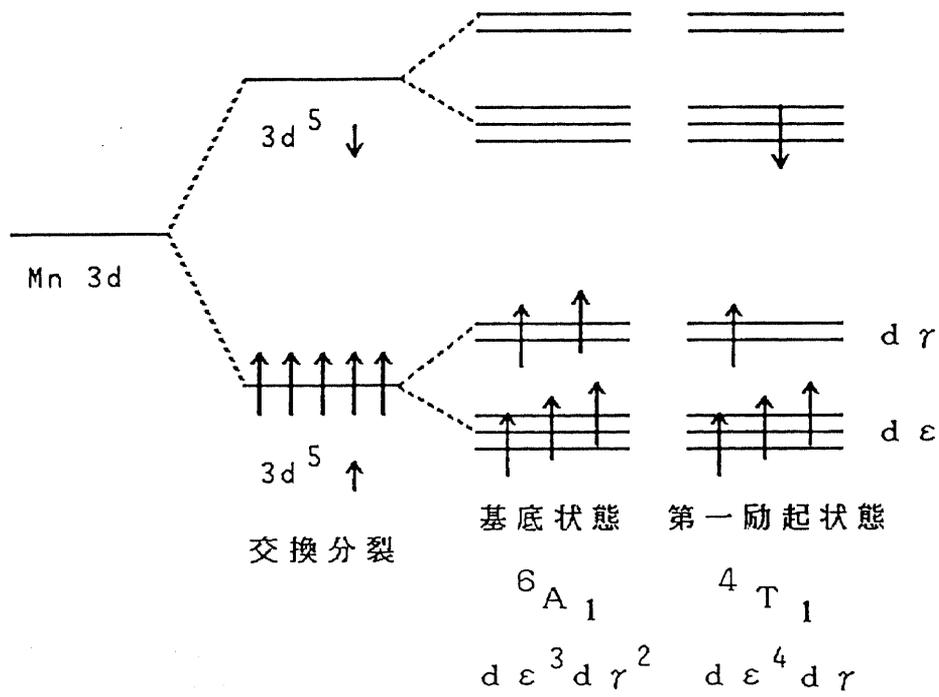


図6-2 Mn²⁺イオン3d電子準位が、交換分裂、結晶場分裂する様子を模式的に示したもの

6-2 発光スペクトル測定結果

図6-3にCd_{0.6}Mn_{0.4}Teにおける4.2Kでの発光スペクトルを示した。試料(a)～(d)はそれぞれ基板温度(T_g)320～400℃で結晶成長を行った試料における発光スペクトルである。基板温度400℃で作製した試料においては(d)、2.0eV付近に幅の広い発光が観測され、従来の研究結果との比較から、これはMn発光と同定された[10-13,28]。すべての試料で観測されている2.17eVにピークを持つ発光は、後で図6-5に示す様に励起子発光と同定されるので、それぞれ図中に”Mn”、”EX”で印を付けた。励起子発光のエネルギー位置が4つの試料でほぼ同じであることから、(6-1)式よりこれらの試料の組成が等しいことがわかる。また、基板温度が低くなるにつれて、(d)で観測されるMn発光の強度が減少し、励起子発光が観測されるようになることが明らかになった。

従来の研究に於て、励起子発光強度は、そのピーク位置がMn発光の観測される2.0eV付近以上になると、急激に低下することが知られていた。しかしながら、試料(c)はxの小さな即ちエネルギーギャップの小さな、Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te[10]、Cd_{0.63}Mn_{0.37}Te[13]とほぼ同様なスペクトルを示し、さらに基板温度の低い(a)、(b)では、そのエネルギーギャップが2.0eV以上であるにもかかわらず、励起子発光のみが観測された。これは本研究で初めて得られた結果である。

(a)で示した#F6の発光スペクトルの磁場依存性を、図6-4に示した。また、(a)、(d)に示した発光線のピーク位置の磁場に対する変化をそれぞれ白丸、黒丸で、図6-5に示した。(d)に示した#F9のMn発光スペクトルには少なくとも2つの構造が見られるが、簡単の為、その中間の位置を磁場に対してプロットした。図には、#F6と同様に基板温度320℃で結晶成長を行った、x=0.2、0.3、0.35の試料に於ける結果を白丸で、400℃で結晶成長を行ったx=0.4の他の試料に於ける結果を黒三角でそれぞれ参考の為に示した。これらすべてのデータは、4.2Kで得られたものである。

基板温度320℃で作製した試料では、xの増加即ちエネルギーギャップの増加によって、零時場での発光ピーク位置が高エネルギー側にシフトしている。また、磁場に対しての低エネルギーシフトの振る舞いが、xが大きくなるにつれて、低磁場側ではBrillouin関数的であったのが、直線的になっていくことがわかる。この磁場に対しての振る舞いは、磁化率のx依存性と同様である[45]。そのことから、この振る舞いは、組成が大きくなるにつれMn²⁺イオンが大きなクラスターを作り、巨大ゼーマン分裂の大きさを決めるMnスピンの磁化率<S_z>_{Mn}において、磁場に対して1次で増加する項が支配的になることで説明できる。このように、xの増加と共にそのピーク位置が高エネルギー側にシフトし、またそれに巨大ゼーマン分裂によるエネルギーシフトが観測されることから、基板温度320℃で作製した試料で観測される発光線は、励起子発光であると同定された。

更に、400℃で作製した試料で観測されたMn発光においては、40Tという強磁場を加えてもその発光ピーク位置が変化しなかった。Leeらによって、Mn吸収端の磁場依存性が15Tまで測定されているが[103,104]、その実験によって吸収端も磁場に対してシフ

トしないことが明らかになっている。

4.2Kにおける発光強度の励起光強度依存性を図6-6に示す。黒印はMn発光、白印は励起子発光の励起光強度依存性で、丸印は#F8、三角印は#F9における結果である。#F8、#F9ともMn発光の z の値は0.7、また励起子発光の z の値は1.1であった。励起子発光の z の値が1以上なのは、CdTeの励起子発光での従来の研究における報告値と同様である[31,35]。また、Mn発光における z の値が1より小さいことは、Mn発光のプロセス内にDA発光（ドナー、アクセプター間遷移による発光）、若しくは、 (e, A^0) 発光（バンド電子が中性アクセプター準位に遷移することによる発光）と同様な過程が含まれていることを示唆していると考えられる。

なお、励起光相対強度1の励起光の絶対強度は約 $6W/cm^2$ であるが、#F8の励起子発光のピーク位置が全励起光強度範囲で変化しなかったことから、この範囲では励起光による温度の上昇は小さいと考えられる。

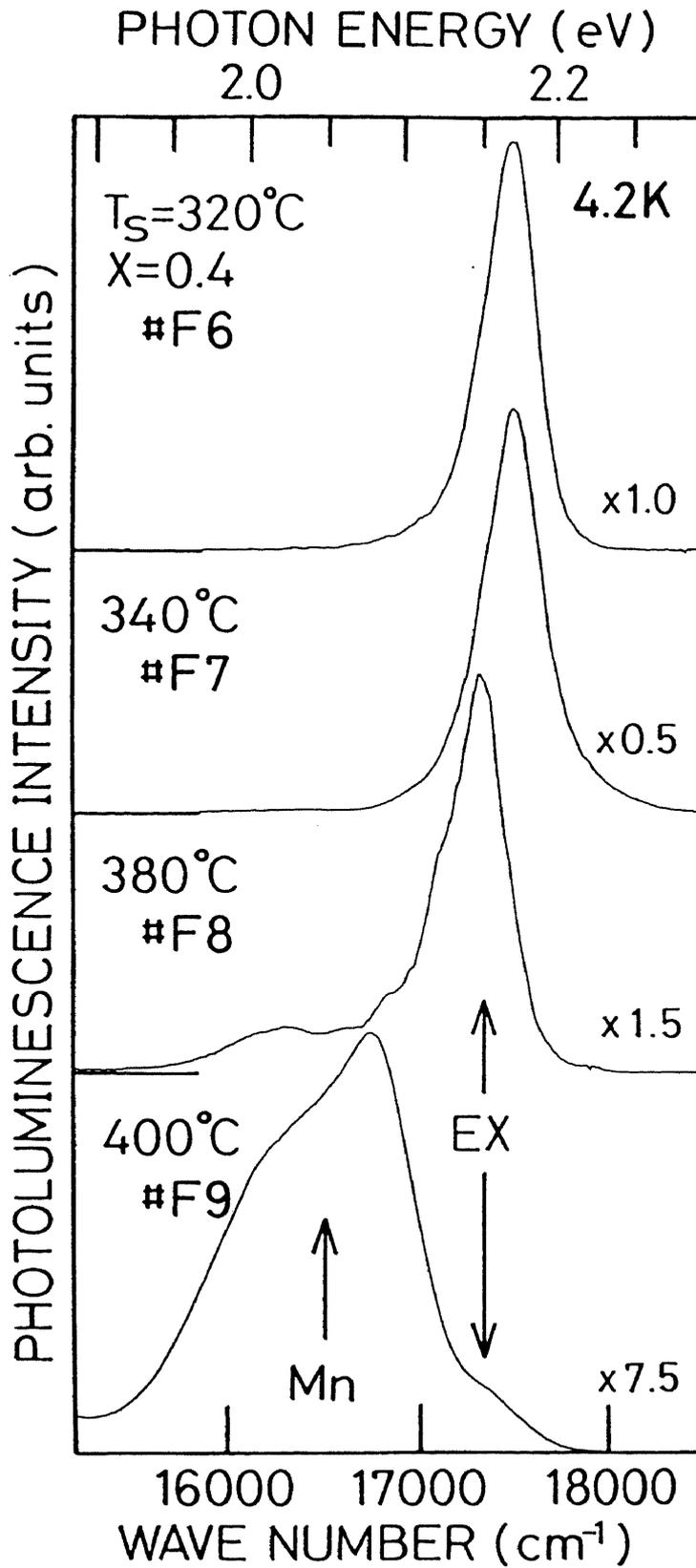


図6-3 発光スペクトルの基板温度依存性

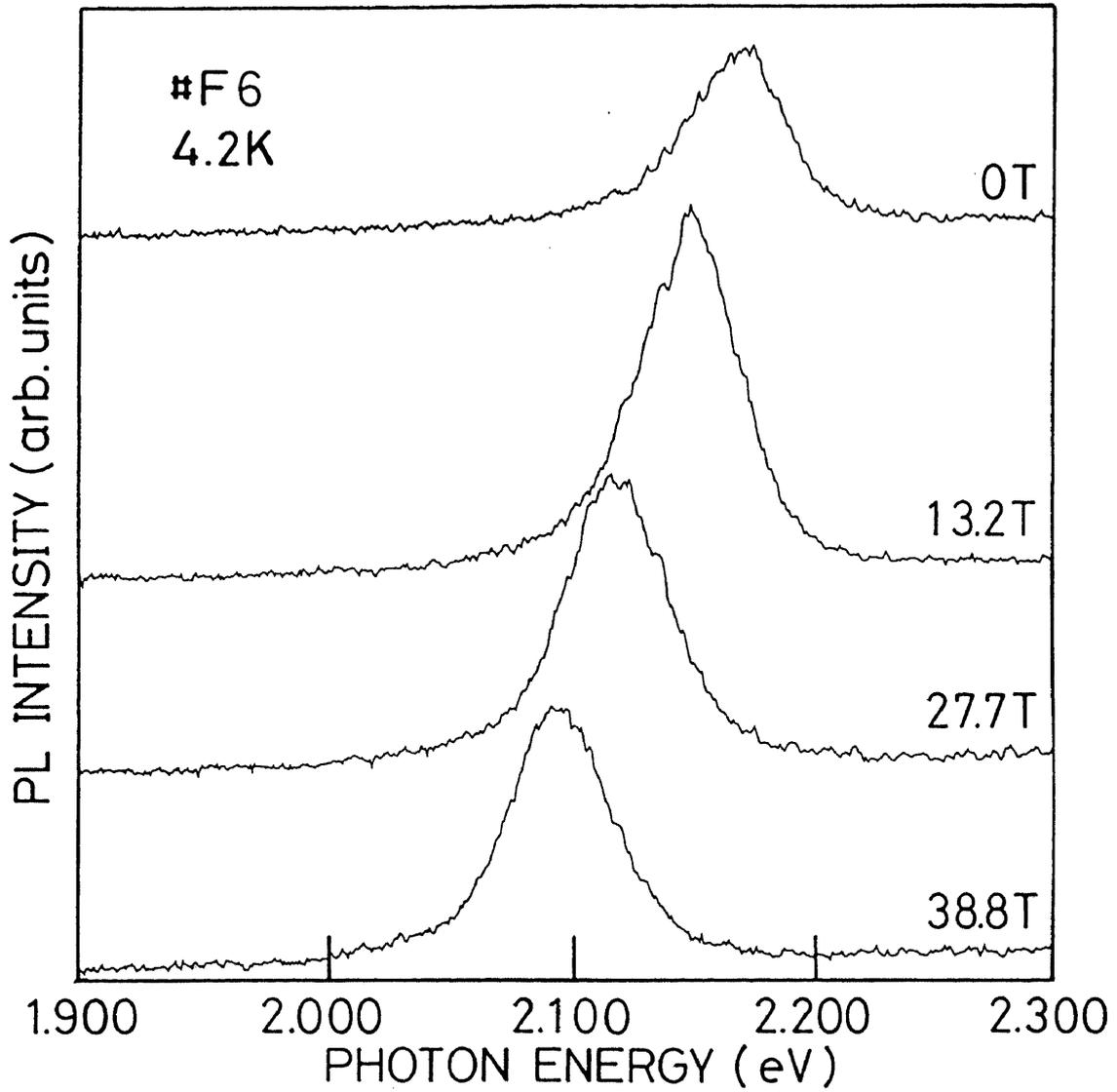


図6-4 発光スペクトルの磁場依存性

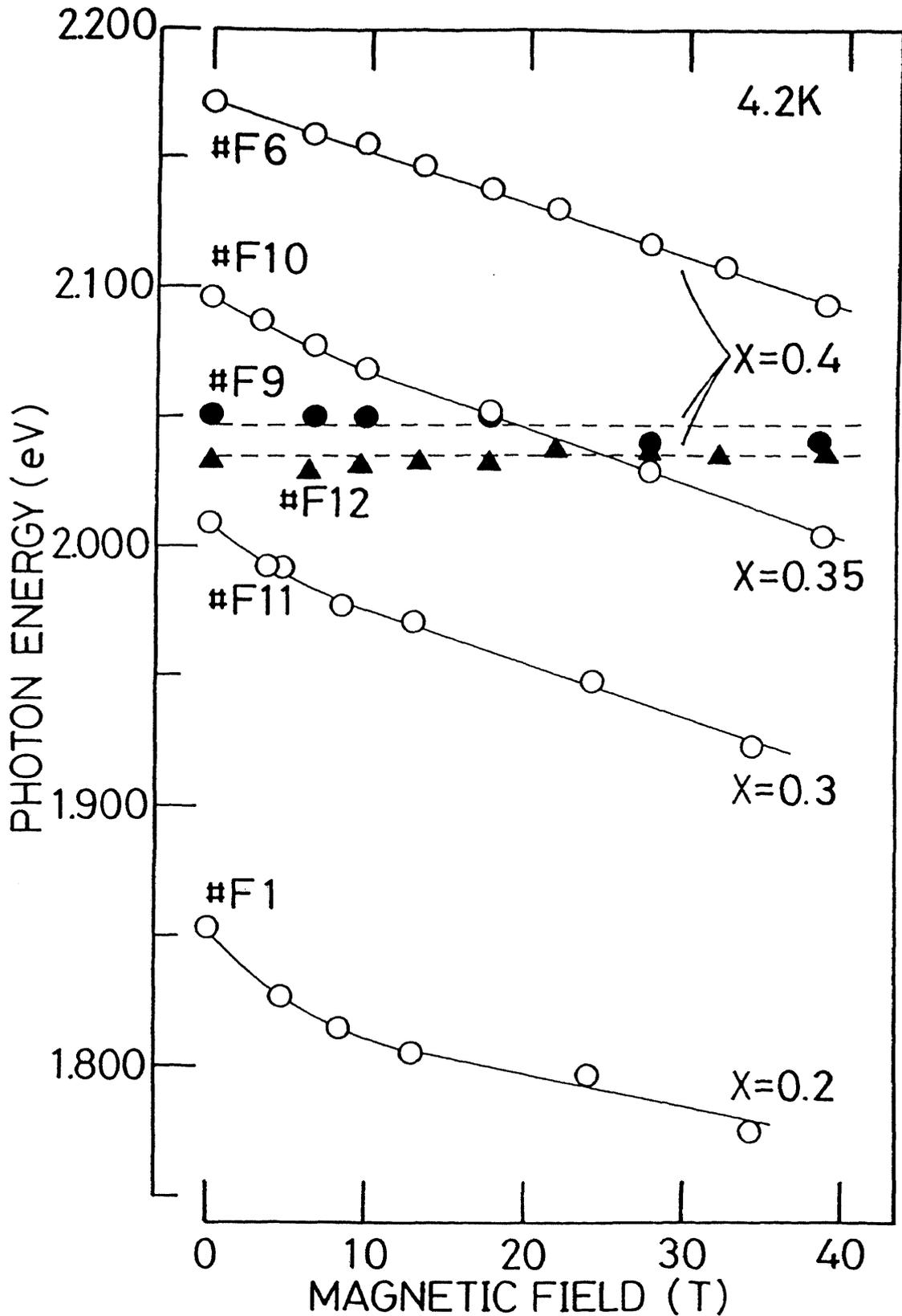


図6-5 発光ピーク位置の磁場依存性

基板温度320°Cで成長を行ったものの結果を白丸で、400°Cでのものの結果を黒印で示した。

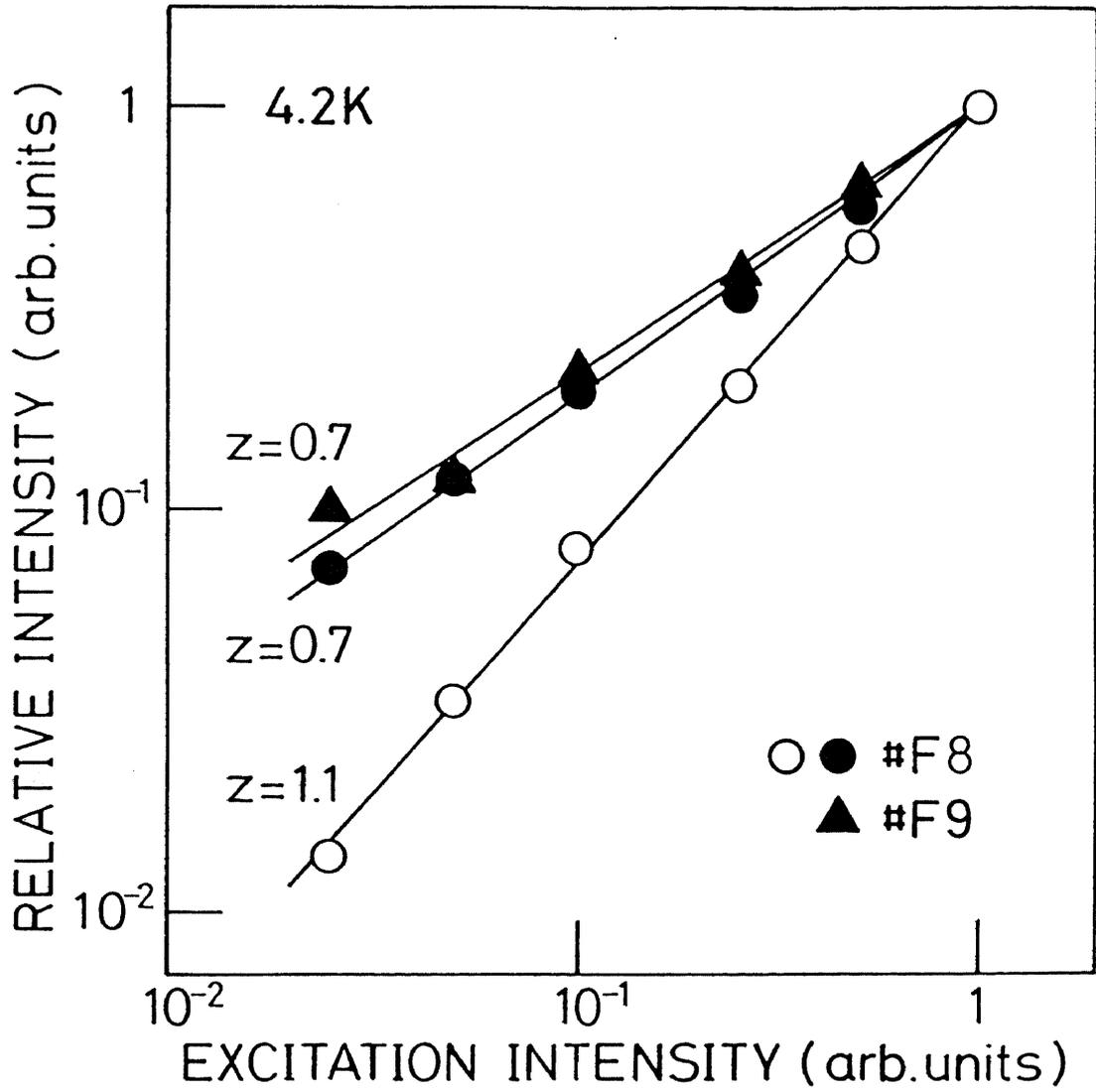


図6-6 発光強度の励起光強度依存性
 励起子発光の結果を白丸で、Mn発光の結果を黒印で示した。

6-3 発光の起源とそのメカニズム

従来の研究で提案されているMn発光のモデルを図6-7に示す。まず、それぞれの発光プロセスの説明を行う。

モデル (a) : 光励起によって、Mn²⁺イオン内殻3d電子の⁶A₁→⁴T₁遷移が起き、 ΔE_s で示したストークスシフトの後、発光は⁴T₁→⁶A₁の遷移によると考える[103,104]。 ΔE_s の起源は電子-格子相互作用と考えられている[62]。

モデル (b) : Γ_6 - Γ_8 バンド間に存在するMn²⁺イオン3d電子upスピン状態に光励起された電子が、 Γ_8 価電子帯頂上に遷移することがMn発光の起源とするもの[12,105]。このモデルが正しいければ、p-d交換相互作用によって Γ_8 価電子帯頂上は巨大ゼーマン分裂するので、Mn発光位置には大きな磁気光学効果があることが予想される。

モデル (c) : Cd_{1-x}Mn_xTeにおいてはMn²⁺イオンはその構成元素となっているため、Mn²⁺イオン3d電子は局在している性格を失い、ドナー、アクセプターレベルと混成し、それぞれドナーバンド (D)、アクセプターバンド (A) を形成し、それらの間のDA発光がMn発光であるとするモデル[106, 107]。

6-2節で示したように、Mn発光ピーク位置は磁場によって変化しないことから、モデル (b) は本研究によって否定される。モデル (a)、(c) とともにこの磁場依存性がないことは説明できるが、Mn発光に結晶性の影響が大きく現われ、zの値が1より小さいことから、モデル (a) よりは、モデル (c) の方がMn発光のモデルとしてはより矛盾なきものと考えられる。しかしながら、モデル (c) においては、各バンドの起源が明らかでなく、従来の研究よりMn発光ピーク位置はxの増加に対してほぼ一定であることが報告されていることから[10]、xの増加即ちエネルギーギャップが増加しても、DAバンド間のエネルギー差がほぼ一定でなければならないが、それは考え難い。

本研究では、すべての実験結果を矛盾なく説明するために、次の様なモデルを提案した。発光のプロセスを図6-8に示す。左図は、伝導帯底 (CB) の組成比x依存性で示した、エネルギーギャップのx依存性である。図中Acは、アクセプターレベルを表している。また右図は、Mn²⁺イオン内殻3d電子準位で、 ΔE_s はストークスシフトを表している。

まず光励起された伝導帯の電子が、アクセプターレベルに遷移するエネルギー (左図一点鎖線) が、アクセプター付近のMn²⁺イオン内殻3d電子に無輻射的に伝達される (白抜き矢印)。そして⁶A₁→⁴T₁に励起された3d電子が (右図一点鎖線)、 ΔE_s だけストークスシフトした後の⁴T₁→⁶A₁の遷移をすることによって (右図太実線) Mn発光が起こるとするものである。アクセプターレベルは基板温度上昇によって結晶内に作られた欠陥によって形成されることが考えられる。また、このアクセプターレベルを介することでバンドキャリアのエネルギーが局在したMn²⁺イオン内殻3d電子に伝えられ、更に、大きなp-d混成によってこのエネルギー伝達が効率的に行われていると考えられる。

Mn発光の起源となる最終的な遷移が、Mn²⁺イオン内殻3d電子準位内の遷移なので、Mn発光に磁場依存性がないこと、x依存性がないことと矛盾せず、結晶性の影響を強く受けること、zの値が1より小さいことはその内殻遷移を励起するプロセスが(e, A⁰)遷移

第6章 Mn^{2+} イオンに関連した発光

であることを考えれば矛盾なく説明できる。また発光スペクトルの幅が広い理由は、 ΔE_g が結晶内で不均一であることから、またMn発光の寿命が μ secオーダーであることは[107,108]、 Mn^{2+} イオンの内殻遷移が、結晶場の効果、スピン-軌道相互作用がなければ本来は禁制遷移であることから説明できる。

また、本研究によって提案されたモデルが正しければ、アニールすることによって、励起子発光が観測される試料においてもMn発光が観測されるようになることが予想される。図6-9は#F6 ($T_g=320^\circ C$ 、励起子発光のみが観測されていたもの。図6-3参照)と同じ基板から取り出した試料において、図6-3(a)に示した発光スペクトルと同様なものと、その試料を真空中で $400^\circ C$ 、1時間アニールしたもので得られた発光スペクトルを比較したものである。双方とも、4.2Kで測定を行った。予想どおり、アニールによって、2.0eV付近にピークを持つMnの発光が観測されるようになり、励起子発光強度は低下した。この実験事実は、本研究で提案したMn発光のモデルを強く支持している。更に、励起子発光が大きな磁気光学効果、サブナノ秒オーダーの発光寿命を示すのに対し、Mn発光には磁気光学効果がなく、マイクロ秒オーダーの発光寿命を示すという大きな違いがあるので、これらの発光をアニールによって制御できるということは、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の新しい光素子用材料としての可能性を示したものと考えられる。例えば、レーザーアニールプロセスを用いての2次元光素子等の応用が考えられる。

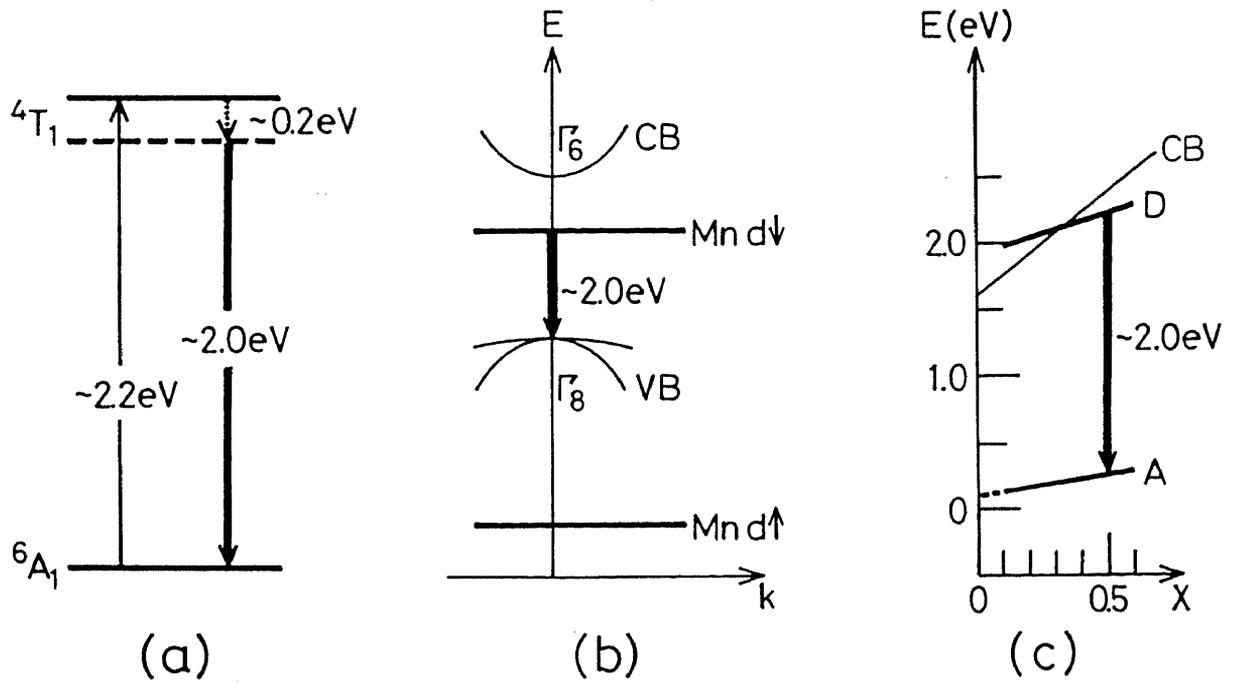


図6-7 従来の研究によって提案されているMn発光のモデル
 (a) [103,104]、(b) [12,105]、(c) [106,107]

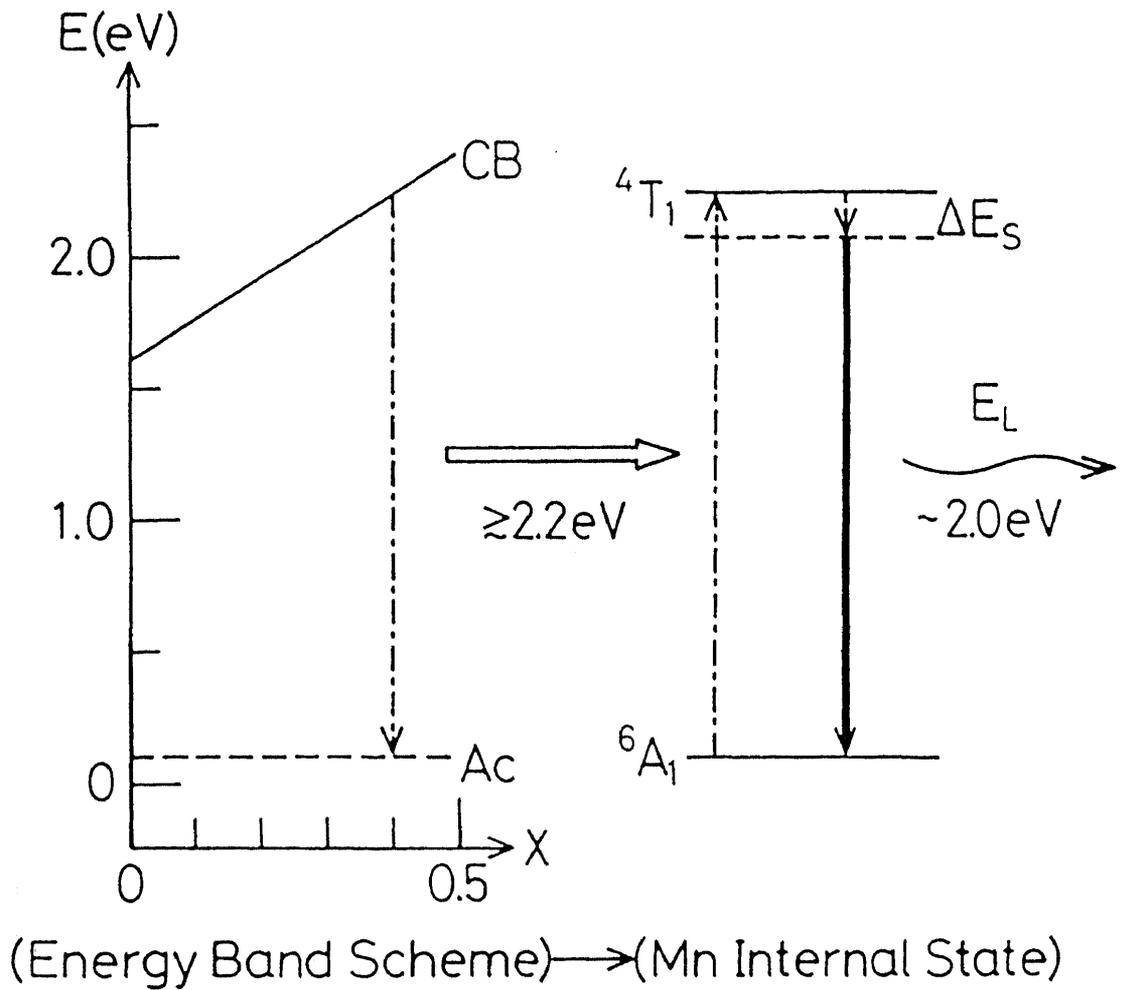


図6-8 本研究により提案された Mn 発光のモデル

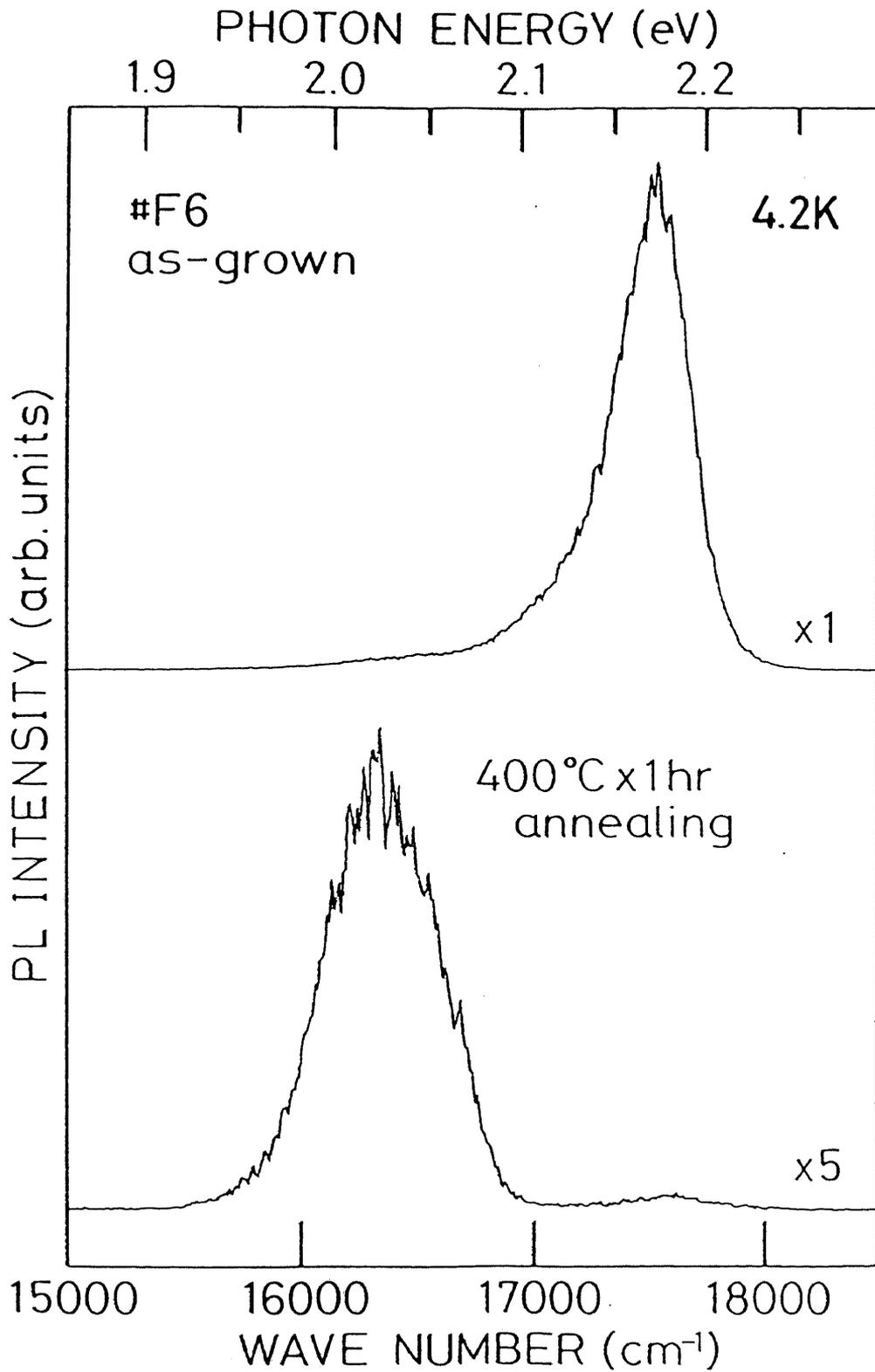


図6-9 発光スペクトルに対するアニール効果

6-4 他の物質群との比較

本節では、化合物中の d 電子、 f 電子系の発光メカニズムとして考えられている幾つかのモデルと本研究で提案したモデルとの比較を、実際の物質を例にとり行う。

(1) $ZnS:Mn^{2+}$ と $InP:Yb^{3+}$ [109-111]

ZnS 中の Mn^{2+} イオン発光メカニズムとして、 Mn^{2+} イオンが等電子トラップとなり、その Mn^{2+} イオンに束縛された励起子から Mn^{2+} イオン内殻 $3d$ 電子にエネルギーが伝達されるというモデルが提案されている。また、 InP 中の Yb^{3+} の発光においても、 Yb^{3+} が等電子トラップとなることで、バンドキャリアのエネルギーが局在している $4f$ 電子に伝達されるというモデルが提案されている。これらのモデルは本研究で得られたものと非常に似ているが、例えば ZnS 中の Mn^{2+} イオンの量は、 $ZnS:10^{-1} \sim 10^{-3} Mn$ 濃度程度であるのに対し、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の Mn^{2+} イオンは構成元素となっているので $Cd_{1-x}Mn_xTe$ のそれは等電子トラップになるとは考えにくい。しかしながら、非局在のバンドキャリアの持つエネルギーが局在したイオンの内殻電子に伝達されるためには、この例の様に、 d 電子（あるいは f 電子）を持つイオンが等電子トラップとなるか、若しくは本研究で提案されたモデルの様に不純物センターが存在し、励起子あるいはキャリアを局在させることが必要であると考えられる。

(2) $CuAlS_2:Mn$ と $CuAlS_2:Tb$ [112,113]

図6-10に、 $CuAlS_2:Mn$ 及び $CuAlS_2:Tb$ の発光スペクトルを示す。下図において、 Tb に関連した発光は、その起源を示した鋭い発光線である。 $CuAlS_2$ はカルコパイライトと呼ばれる物質であり、閃亜鉛鉱型の結晶構造が2つ重なった単位胞を持つ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 類似物質であるが、この系の $4f$ 電子に関連した発光に比べ $3d$ 電子に関連した発光は非常に幅広いことがわかる。 d 電子は局在電子としての性格を持ちながらも、バンドの軌道と混成しやすいことを示唆するデータである。

(3) $MnTe$ と $CuAlS_2:Mn$

$MnTe$ はバルク結晶成長方法を用いて作製したものは $NiAs$ 構造をとるが、 $CdTe$ 上に非熱平衡状態での結晶成長方法を用いて薄膜として成長させた場合、閃亜鉛鉱型の結晶構造をとり、エネルギーギャップは $4.2K$ で約 $3.2eV$ である[9]。MBE法によって基板温度 $320^\circ C$ で $CdTe$ on $GaAs$ 上に約 $1\mu m$ エピタキシャル成長させた $MnTe$ のX線回折パターンを図6-11、 $4.2K$ での発光スペクトルを図6-12に示す。図6-11より $MnTe$ が閃亜鉛鉱構造をとっていることは明らかである。

図6-12の発光スペクトルは Ar レーザーの 5145 \AA (約 $2.4eV$) の励起光を用いて測定したものであるが、バンド間励起できるエネルギーを励起光は持っていないにもかかわらず、 $2.0eV$ 付近にピークを持つ Mn 発光が観測され、本研究で提案した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ に対するモデルが、 $MnTe$ に延長して適用できないことがわかる。この Mn 発光のメカニズムとしては、次の2つが考えられる。1つは、バンド間励起出来ないために、遷移確率の低い Mn^{2+} イオン内殻 $3d$ 電子が励起されると考えるもので、 $MnTe$ 層がかなり厚いにもかかわらず $CdTe$ の発光がかなり強く観測されるのは、 Mn^{2+} イオンの励起効率が悪いことと矛盾しない。しかしながら、図6-13に示した $MnTe$ の Mn 発光の励起光強度依存性

第6章 Mn²⁺イオンに関連した発光

から明らかなように、このMn発光のzの値も0.8と1より小さく、発光が単純なMn²⁺イオン内殻3d電子の光による直接励起、そして⁴T₁→⁶A₁遷移というモデルでは説明出来ないことがわかる。

もう一つは、3.5eVのエネルギーギャップを持つCuAlS₂中のMn²⁺イオンの発光モデルとして提案されている、深いDAレベル間の励起そしてその遷移によるMn²⁺イオン内殻3d電子の共鳴励起モデルである[112]。どちらのモデルが正しいか、または他のメカニズムが存在するかを知るには、閃亜鉛鉱型MnTeの光物性を詳しく調べることが必要であるが、MnTeのMn発光においても、p-d混成の効果によって、複雑なエネルギー伝達及び緩和プロセスが存在していると考えねばならないことが予想される。

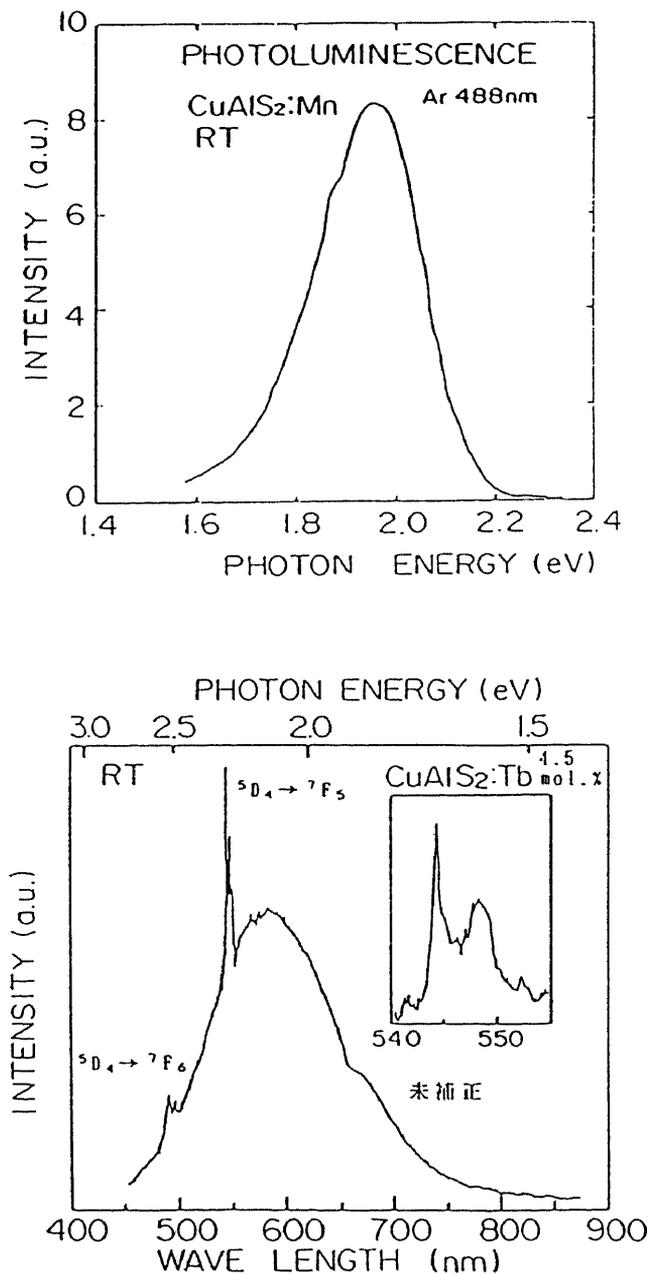


図6-10 カルコパイライトにおけるMn (上図)、及びTb (下図) に関連した発光スペクトル[112,113]

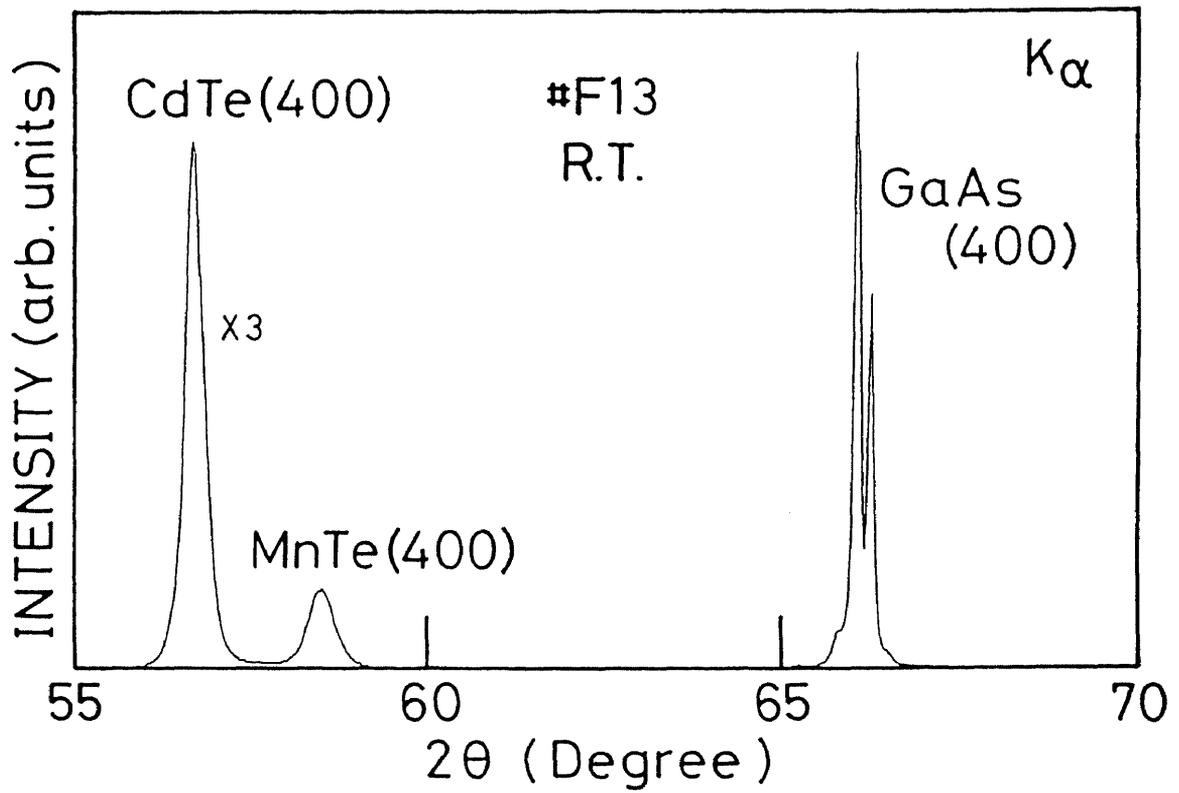


図 6 - 1 1 MnTe on CdTe on GaAs の X線回折パターン

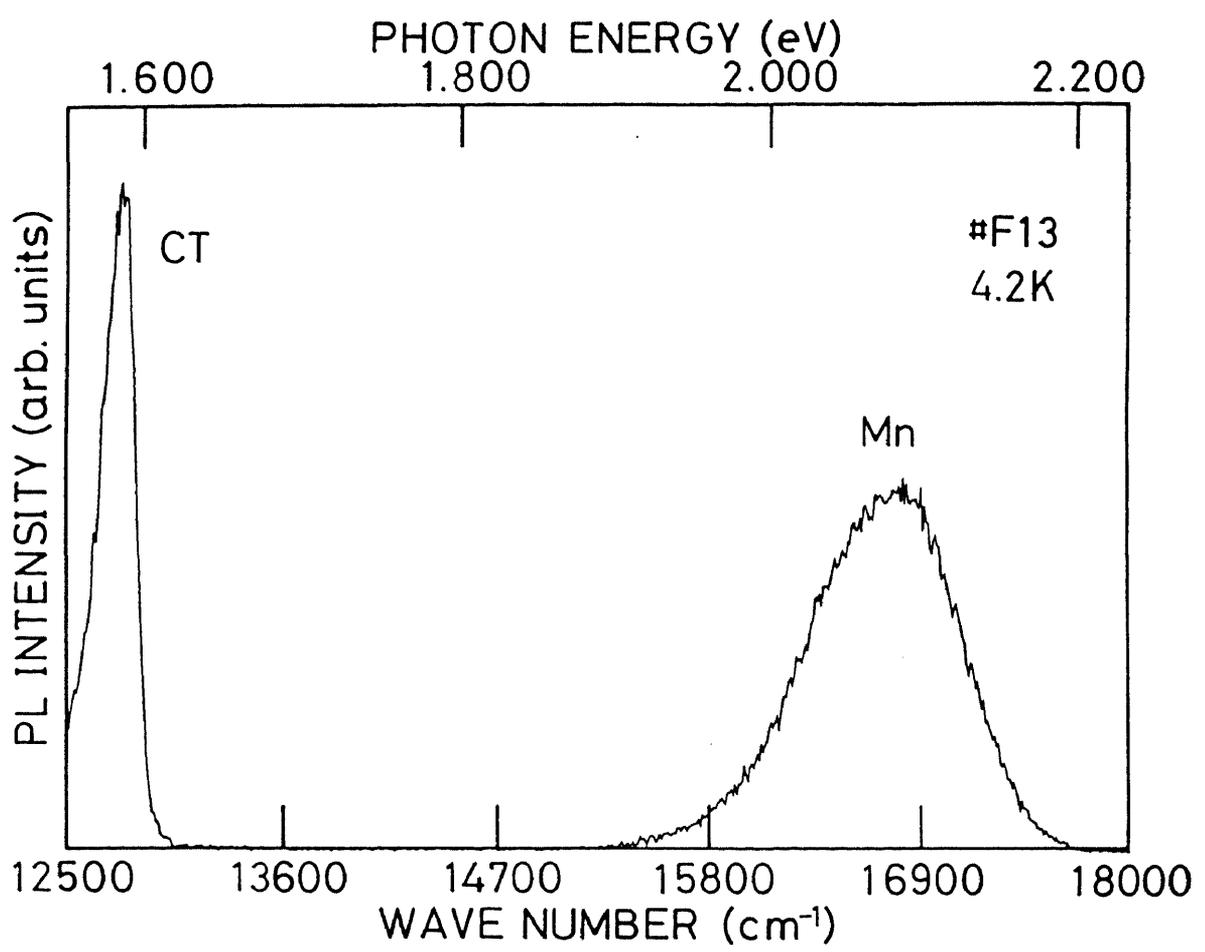


図 6 - 1 2 MnTe on CdTe on GaAs の発光スペクトル
Mn : Mn発光、CT : CdTeバッファ層からの発光

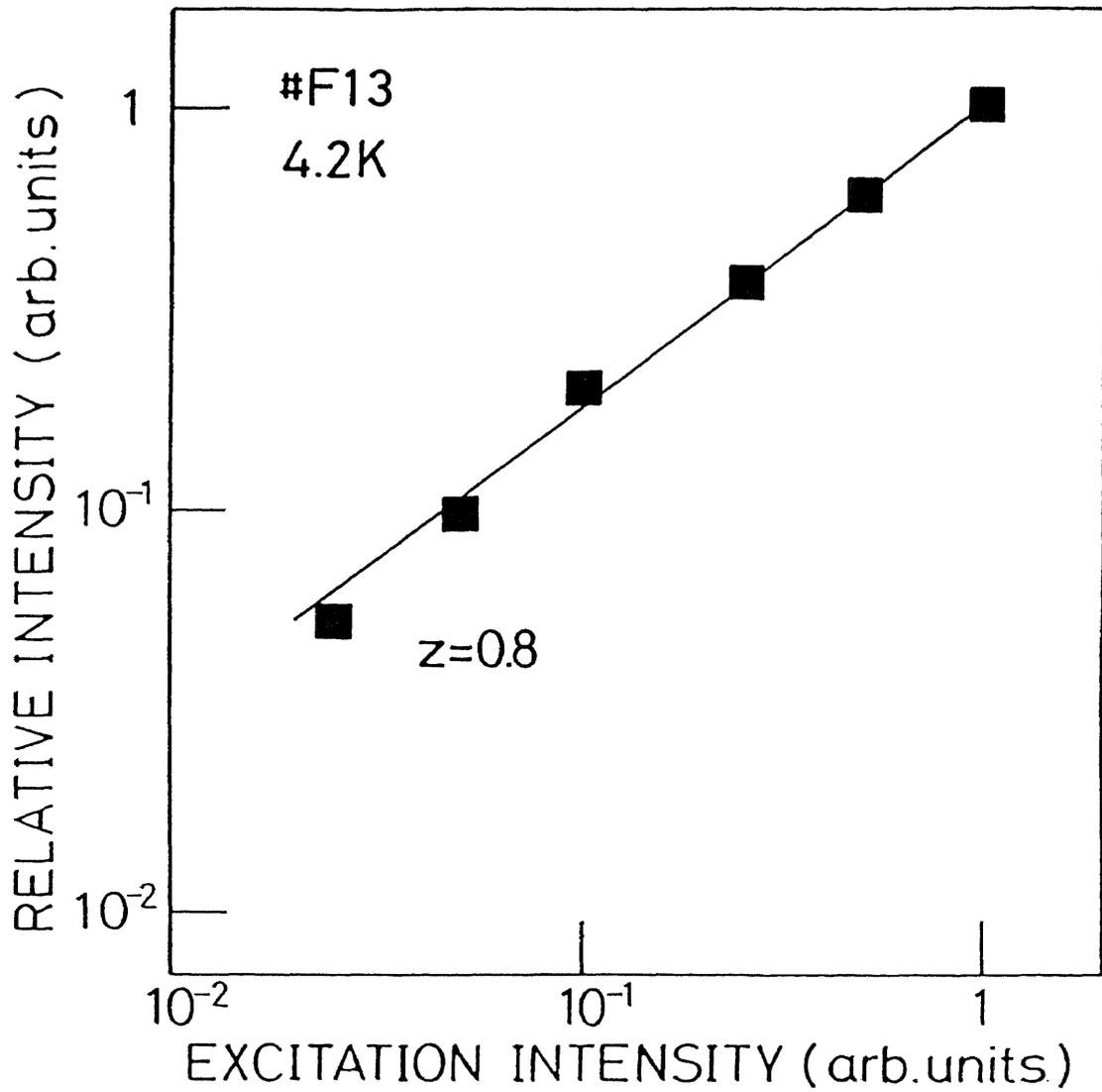


図6-13 MnTe on CdTe on GaAs におけるMn発光強度の励起光強度依存性

6-5 結論

MBE成長により組成が一定で、MBE成長中の基板温度が320~400℃のCd_{0.6}Mn_{0.4}Te試料シリーズを作製し、それらについて発光スペクトル測定を行った結果次のような知見を得た。

(1) 通常バルク結晶成長法で得られたCd_{0.6}Mn_{0.4}TeではMn発光が支配的な試料のみが報告されており、MBE法によっても基板温度400℃で作製した場合はMn発光のみが観測される同様な試料が得られた。しかしながら、基板温度を低くするにつれ、Mn発光強度が弱くなり、励起子発光強度が強くなって、380℃ではMn発光と励起子発光が、そして320~340℃の範囲では励起子発光のみが観測された。

(2) Mn発光のピーク位置は40Tまで磁場を加えても変化しない。

(3) Mn発光強度 (I_L) の励起光強度 (I_{EX}) 依存性を $I_L \propto I_{EX}^z$ で表したとき、 z の値は0.7であった。

以上の結果より、次のようなCd_{0.6}Mn_{0.4}TeにおけるMn発光モデルを提案した。

光励起によってバンド間励起された伝導帯の電子が、高い基板温度によって結晶中に導入されたアクセプターレベルに遷移する。そして、そのエネルギーが、アクセプター付近のMn²⁺イオン内殻3d電子に無輻射的に伝達されることで3d電子の⁶A₁→⁴T₁励起が起き、Mn発光は⁴T₁→⁶A₁遷移によって生じる。

Cd_{1-x}Mn_xTe系では、Teのp軌道とMnのd軌道がかなり混成していることが知られており[14]、sp電子系からd電子系へのエネルギーの移動はこの混成によって効率的に行われているものと考えられる。一方、p-d交換相互作用とp-d混成は密接な関係があると考えられるので[21,114,115]、本研究第4章で明らかになった、Cd_{1-x}Mn_xTeの励起子発光における強いp-d交換相互作用を示す実験結果から、この系特有の大きなp-d混成が、可視光領域でのCd_{1-x}Mn_xTeの光物性にも影響を与えることが予想でき、このp-d混成によって行われていると考えられるエネルギー伝達は、その予想を実験的に裏付けるものと言える。

また、序論等で述べたように、従来の研究においては、可視光域の実験ではd電子は局在しているものと見做されていた一方で、光電子分光のような比較的高いエネルギー領域の実験ではp-d混成によるd電子の非局在性が観測されており、Cd_{1-x}Mn_xTeのd電子系の取り扱い是非常に難しいものとされていた。よって、本研究の成果は、可視光域の実験においてもd電子の非局在性が示唆されたという点から、それら従来の研究結果を統一的に扱ううえで意義があると考えられる。更に、本研究で得られた結果は、多元化合物中のd電子系を局在したものとして扱うか、非局在化したものとして扱うかという、最近の理論的研究にも大きな影響を与えるのみならず、Cd_{1-x}Mn_xTeを蛍光材料として応用を図るうえでも新しい可能性を生むものと考えられる。

第 7 章 結論

分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及びその超格子構造において、それらの $sp-d$ 電子物性を明らかにする為に、励起子発光における磁気ポーラロン効果、 Mn^{2+} イオンに関連した発光という、2つの光物性に着目して、ピコ、ナノ秒領域での時間分解発光測定、40Tまでの磁気光学測定を行った。その結果、以下のような知見を得ることが出来た。

[I] $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1\sim 4\%$)

(1) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x\cong 1\%$)

(1-1) MBE法によって、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x\cong 1\%$)をGaAs基板上にCdTeをバッファ層として、エピタキシャル成長させることが出来た。また、積層構造を工夫することによって混晶系であっても、励起子発光スペクトルの同定を容易に行える方法を考案し、MBE法によって、自由励起子発光が支配的に観測される試料を作製できることを示した。

(1-2) 磁気光学測定結果より、励起子の有効質量が求まり、また、 Mn^{2+} イオンのスピンの状態について知見を得ることが出来た。

(1-3) 時間分解発光測定結果より、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x\cong 1\%$)においては、自由励起子が磁気ポーラロンを形成する可能性があることを初めて実験的に示した。

(2) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)

(2-1) MBE法によって、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$)をGaAs基板上にCdTeをバッファ層として、エピタキシャル成長させることが出来た。また、局在励起子発光と束縛励起子発光がほぼ等しい発光強度で同時に観測できる試料の作製に成功した。

(2-2) 磁気光学測定結果より、励起子の有効質量が求まり、また、 Mn^{2+} イオンのスピンの状態について知見を得ることが出来た。

(2-3) 局在励起子と束縛励起子の時間分解発光スペクトルを、同一試料内で同時に観測することに初めて成功し、それらを比較することにより、それぞれの励起子磁気ポーラロン形成メカニズムに関する知見を得ることができた。

[II] $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 超格子構造

(1) MBE成長中の基板温度の変化によって、励起子が磁場中で特徴的な2種類の振る舞いを示すことを明らかにした。また、励起子がヘテロ界面に強く局在し2次元的になる程度が基板温度に依存し、それによって、この励起子の振る舞いの変化が生じている可能性があることを示した。

(2) 非磁性のCdTe量子井戸層に閉じ込められた励起子が、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 障壁層にその波動関数がしみ出すことによって、障壁層中の Mn^{2+} イオンと交換相互作用を持ち、磁気ポーラロン状態を形成すると考えられることを示した。

[III] $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ における Mn^{2+} イオンに関連した発光

(1) MBE成長中の基板温度を 400°C にした成長した $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ においては、 Mn^{2+} イオンに関連した発光のみが観測されるが、基板温度が下がるにつれその発光強度が下がり、それに拮抗して励起子発光強度が上がった。そして、基板温度 $320\sim 340^\circ\text{C}$ では、励起子発光のみが観測される試料が得られた。また、更に、基板温度 320°C で成長した $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ においても、 $400^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$ のアニールによって、 Mn^{2+} イオンに関連した発光が支配的に観測されるようになった。

(2) Mn^{2+} イオンに関連した発光のピーク位置は、 40T まで磁場を加えても変化しなかった。また、その発光強度 (I_L) の励起光強度 (I_{EX}) 依存性を $I_L \propto I_{\text{EX}}^z$ で表したとき、その z の値は $0.7\sim 0.8$ であった。

(3) (1)、(2)の結果より、 Mn^{2+} イオンに関連した発光は以下のような過程を経て生じると考えられることが示された。：光励起された伝導帯の電子が、基板温度上昇によって結晶内に導入された欠陥により形成されたアクセプターレベルに遷移する。そして、そのエネルギーが、無輻射的にアクセプター付近の Mn^{2+} イオン内殻 $3d$ 電子に伝達される。このエネルギーによって、 $3d$ 電子準位の ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 励起が起き、ストークスシフトした 4T_1 準位から 6A_1 への遷移が Mn^{2+} イオンに関連した発光の起源である。

この過程は、 p - d 混成によって効率的に行われていると予想される。

このように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ において、励起子発光の観測結果から、 sp - d 交換相互作用による特徴的な磁気光学効果、磁気ポーラロンに関する知見を得ることができた。また、 $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 超格子構造において、この相互作用が励起子発光特性にどのような影響を及ぼすかについての知見を得ることができた。更に、 Mn^{2+} イオンに関連した発光の観測結果から、 Mn 発光のメカニズムに関するモデルを提案でき、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の可視光領域の光物性にも、この系に特徴的な大きな p - d 混成の効果が影響を及ぼしていると考えられることが示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり御指導頂いた、筑波大学物質工学系の滝田宏樹教授、黒田眞司講師に感謝致します。また、筑波大学物質工学系の升田公三教授、村上浩一助教授、江龍修助手には親切な御指導、御鞭撻を頂きました。御礼申し上げます。

時間分解発光測定は、北海道大学応用電気研究所物理部門の装置を使わせて頂きました。井上久遠教授、そして特に南不二雄助教授には、有意義な議論及び御指導を頂きました。心から御礼申し上げます。また、実験装置に関して御指導頂いた浅香修治助手（現、分子科学研究所装置開発室）、山中明生助手、全面的に実験を支援して下さいった中山毅氏（博士課程後期2年）、そして実験に関して便宜を図って下さった長谷川敦司氏（博士課程後期3年）をはじめとする物理部門の職員、学生の皆様に心から感謝致します。

磁気光学測定は、東京大学物性研究所超強磁場部門の装置を使わせて頂きました。三浦登教授、そして特に嶽山正二郎助教授（現、姫路工業大学理学部）には、活発な議論と御指導、御鞭撻を頂きました。心から御礼申し上げます。実験装置に関して御指導頂いた高増正助手、実験に関して全面的に支援して下さいった佐々木智氏（博士課程後期2年）をはじめとする超強磁場部門の職員、学生の皆様に心から感謝致します。

低温発光測定は筑波大学低温センターの装置を使用させて頂きました。利用に関していろいろと便宜を図って下さった、筑波大学物理工学系の吉崎亮造助教授、また、同物質工学系落合勇一講師に深く感謝致します。

スペクトル分離による発光スペクトル解析のプログラムに関しては、筑波大学物質工学系の高野薫助教授に御指導頂きました。深く感謝致します。

SIMSによる不純物分析は、筑波大学物質工学系の江龍修助手に行って頂きました。深く謝意を表します。

2結晶X線回折パターン測定は、筑波大学物理工学系大嶋研究室の装置を使わせて頂きました。御指導頂いた大嶋建一助教授をはじめ、研究室各位に深く感謝致します。

超格子構造パラメータ解析方法に関しては、千葉大学工学部電気電子工学科の工藤一浩助教授に御指導頂きました。深く感謝致します。

MBE装置立ち上げ、基板処理等の技術に関しましては、筑波大学物質工学系の川辺光央教授、横山新助教授（現、広島大学集積化システム研究センター）に御指導頂きました。御礼申し上げます。また、川辺、岡田研究室の各位に感謝致します。

研究を行う上で、筑波大学物理工学系の井上雅博助教授にはKronig-Pennyモデルによる計算等理論的な御指導、また御鞭撻を頂きました。心から御礼申し上げます。

電子技術総合研究所光技術部光機能研究室の牧田雄之助室長には、発光スペクトルの同定に関する御指導を頂きました。深く謝意を表します。

筑波大学物理学系の舛本泰章助教授には、光物性に関する御指導を頂きました。深く感謝致します。

最後に、装置の作製及び改良を行って下さった筑波大学物質工学系の室井光裕技官、

謝辞

並びに、有益な助言を頂いた滝田、黒田研究室、升田、村上、江龍研究室の各位に感謝致します。

付録 A

発光スペクトル解析法

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は混晶である為に、カチオンイオン置換の統計的な揺らぎからエネルギーバンド端が揺らぐ、即ちポテンシャル揺らぎが生じ、そのルミネッセンススペクトルには不均一幅が存在する[74]。それゆえ、スペクトル内に幾つかの成分がある場合には、それらを何らかの方法で分離して解析しなければ、それぞれのルミネッセンス成分の光物性を正確に扱うことは出来ない。そこで本研究では、得られたスペクトルをパーソナルコンピュータを用いて成分分離し、それぞれの成分の同定等を行った[116]。この方法は、時間分解発光スペクトルの成分分離にも用いた。以下にその手順を述べる。

(1) スペクトルの前処理

成分分離したいスペクトルに、幅の広いバックグラウンドが重畳しているときは、それを何らかの関数を仮定して除去した(ガウス波形、定数)。次に、Savitzky-Golayの係数表を用いた2次、3次多項式適合平滑法を用いて、元のスペクトルの特徴を失わない程度に平滑化した。

(2) 初期値決定

スペクトルを2階、3階微分し、その波形から、成分の個数、各成分のピーク位置、高さ、及び半値幅の初期値を決定した。これらの初期値パラメータに、物理的な意味がないときには、その修正はマニュアルで行った。

(3) 成分分離

各成分をローレンツ波形、あるいはガウス波形に仮定して、元のスペクトルの積分値と、それぞれの成分のスペクトル積分値の和との差の2乗値が最小になるように、各パラメータ(ピーク位置、高さ、半値幅)を適合化することで、最終的な成分分離結果を求めた。それらの計算には、修正Gauss-Newton法を用いた。また、収束条件は対象となるスペクトルによって変更したが、ほとんどの場合、各適合化計算での2乗差の変化が、2乗差そのものの1%以内という条件を用いた。

CdTe は2元化合物であるため、そのスペクトルの成分分離にはローレンツ波形を用いた。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ においては、そのスペクトルが不均一幅を持つため、主にガウス波形を仮定して成分分離を行ったが、Mn組成が1%程度の試料においてはローレンツ波形を用いたほうが最小2乗誤差が小さかったため、例外的にそれを用いて成分分離を行った。

Disk Basicでプログラムを組み、計算を行った場合、図4-2に示した成分分離(データ数251)に要する時間は、日本電気製PC-9801RX(クロック周波数12MHz、16ビットCPU80286)を用いた場合、(1)～(3)すべての行程で約20分であった。

付録 B

磁場中の励起子

第2章第3節で述べたように、半磁性半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の励起子の磁場中での振る舞いは、弱磁場領域ならばバンド電子と Mn^{2+} イオンに局在した d 電子との交換相互作用項 H_{ex} でほぼ記述することが出来る。

$$H_{ex} = - \sum_i J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \sigma_{z_i} \langle S_z \rangle_{\text{Mn}} \quad (2-7)$$

ここで、結晶中で Mn^{2+} イオンが少なくても十分分散しているときは $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$ は $S=5/2$ の Brillouin関数、

$$\langle S_z \rangle_{\text{Mn}} = \frac{5}{2} B_{5/2} \left[g \mu_B \frac{5}{2} H / k_B T \right] \quad (2-8)$$

で書けることも第2章で示した。

Mn 濃度が増してくると、結晶中で Mn^{2+} イオンは、pair、tripletさらには大きいサイズのクラスターを作ることが予想され、それらの間に存在している Mn^{2+} イオン同士の反強磁性的相互作用の為、 $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$ は Brillouin関数では表されなくなる。そこで、Gajらは(2-8)式の代わりに次式で表される修正 Brillouin関数を用いた[45]。

$$\langle S_z \rangle_{\text{Mn}} = S B_{5/2} \left[g \mu_B \frac{5}{2} H / k_B T_{\text{eff}} \right] \quad (B-1)$$

$$T_{\text{eff}} = T + T_0 \quad (B-2)$$

ここで、 S 及び T_0 はフィッティングパラメータで、 $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$ の反強磁性的相互作用による Mn スピンの見かけの減少は $S(\leq 5/2)$ によって、また、クラスター形成による第2近接 Mn^{2+} イオン間に働く相互作用、即ち Mn スピンの感じる内部磁場による補正は、温度に対するスピン飽和の具合の変化として、 $T_0(\geq 0)$ によって行われる。

また、 Mn スピンの(B-1)式で記述されるような試料において、スピンの偏極が飽和する磁場、 H_{BR} 、以上の磁場領域($H > H_{\text{BR}}$)では、通常の半導体中の励起子の、磁場中での振る舞いを表す項((2-5)式)を無視できなくなる。図4-4で示した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=1.4\%$)に於ては、8T程度でその条件が達成されている。 Mn 組成が大きくなって、 T_{eff} が大きくなると、 H_{BR} の値も大きくなり、図2-8で示した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.20$)の場合40T以上である。

このように、 Mn^{2+} イオンのクラスターの大きさによって、 H_{BR} が変化し、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の励起子の磁場中での振る舞いに変化が見られると同時に、 $H > H_{\text{BR}}$ の領域では H_B の効果を考慮しなければならない。通常の半導体において、その効果は反磁性シフトとして現われるが、弱磁場極限では、その効果は励起子の束縛エネルギー($\sim Ry$)よりも小さいので摂動として扱われる。一方、強磁場極限では、磁場の効果が摂動と見做せなくなり、電子、正孔の状態は励起子のリドベルグシリーズ的なものからランダウ準位のシリーズとして表されるようになる。前者の大きさの目安はリドベルグエネルギー、

付録B

Ry、であり、後者に対してはサイクロトロン運動エネルギー、 $\hbar\omega_c$ 、が目安となるので、その比で定義される $\gamma = \hbar\omega_c / 2Ry$ という無次元パラメータが1付近でその移り代わりが起きると考えられる。Cd_{1-x}Mn_xTeの1s 励起子では、 $\gamma=1$ となる磁場は約15Tであるので、それ以下では磁場の2乗に、それ以上では磁場に比例して系のエネルギーが増加する。 $\gamma=1$ の上下でこのような励起子の振る舞いを連続的に記述することは難しいが、Makadoらによって数値的解析が行われている（スピンゼーマン項は無視されている）[117]。それらの数値解、 E_N 、を結ぶ曲線を用いて、Cd_{1-x}Mn_xTeの励起子発光位置、 E_{EX} 、の磁場による変化が以下のような式で表されるとしてその解析を行った。

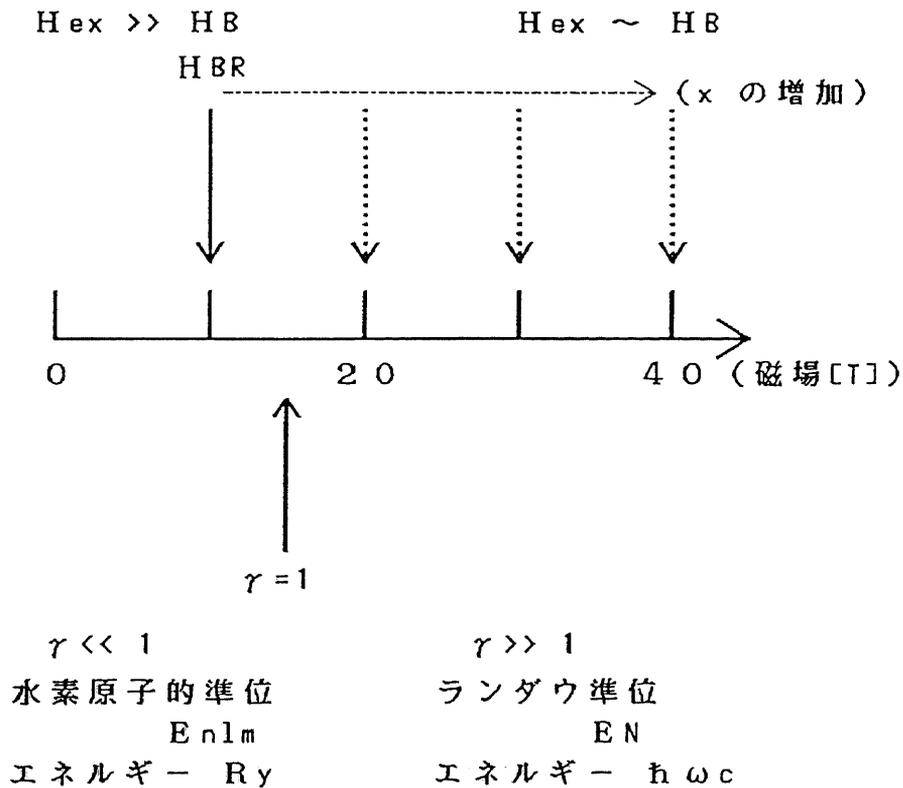
$$E_{EX} = E_0 + E_N - \frac{1}{2}(\beta - \alpha) N_0 x \langle S_z \rangle_{Mn} \quad (B-3)$$

$$\langle S_z \rangle_{Mn} = \frac{SB}{2} [5\mu_B H / k_B T_{eff}] \quad (B-4)$$

$$T_{eff} = T + T_0 \quad (B-5)$$

実際の解析では、誘電率はCdTeでの値である、 $\epsilon = 10.2\epsilon_0$ [118]を x に対して一定として用い、 E_N を与える有効質量、及び、 S 、 T_0 をフィッティングパラメータとしてフィッティングを行った。

最後に、磁場に対するCd_{1-x}Mn_xTeの励起子の振る舞いを整理して図に示す。



付録C

X線回折パターン測定による

超格子構造パラメータの決定と、

歪みを考慮したKronig-Pennyモデルによる

励起子発光ピーク位置解析[119]

[I] 超格子構造パラメータの決定

X線回折パターンの測定は、グラフィット湾曲モノクロメータ付属のX線回折装置で、Cuの K_{α} 線を用いて行った。 $K_{\alpha 1}$ 線 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) の強度が大きいので、解析は $K_{\alpha 1}$ 線による回折ピークを用いた。

超格子構造を作製する際、CdTe buffer 層、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ cladding 層をGaAs基板上に成長させているので、(100)成長させた試料において観測されるX線回折パターンは、以下の通りである。

	ピーク位置	格子定数
CdTe (400) ピーク :	θ_{CT}	a_{CT}
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (400) ピーク :	θ_{CMT}	a_{CMT}
超格子構造によるサテライト		
0次ピーク :	θ_0	a_{SL}^{\perp}
N次ピーク :	θ_N	

成長方向の格子定数であることを \perp 、面内方向のそれであることを \parallel で示す。これらの添字のないものは、等方的な格子定数であることを示す。更に、以下の解析においてCdTeバルクの格子定数 a_0 、4.2Kでのそのエネルギーギャップ E_g 、弾性力定数 C_{ij} 、静水圧、及び一軸性応力による変形ポテンシャル a 、 b の値は以下のものを用いた。

$$a_0=6.481(\text{\AA})$$

$$E_g=1.606(\text{eV}) [74]$$

$$C_{11}=5.351 \times 10^{11}(\text{erg/cm}^2) [18,120]$$

$$C_{12}=3.681 \times 10^{11}(\text{erg/cm}^2) [18,120]$$

$$a=-2.72(\text{eV}) [18,120]$$

$$b=-1.18(\text{eV}) [18,120]$$

(1) a_{CT} 、 a_{CMT} から障壁層の組成を決定する。

障壁層の組成 x は、cladding層、及びcap層の組成と同じにしてあるので、次式によってその値を決定した[17]。

$$a_{\text{CT}} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_{\text{CT}}} \quad (\text{C-1})$$

$$a_{\text{CMT}} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_{\text{CMT}}} \quad (\text{C-2})$$

$$\Delta a = a_{\text{CT}} - a_{\text{CMT}} = 0.149x \quad (\text{C-3})$$

(2) a_{SL}^{\perp} 及び超格子周期Dの決定

$$a_{\text{SL}}^{\perp} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_0} \quad (\text{C-4})$$

$$D = \frac{\lambda}{\sin \theta_{N+1} - \sin \theta_{N-1}} = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{N+1} - \sin \theta_N)} \quad (\text{C-5})$$

(3) 量子井戸層格子定数 $a_{\text{CT}}^{\perp} = a_{\text{W}}$ 、障壁層格子定数 $a_{\text{CMT}}^{\perp} = a_{\text{B}}$ の決定

超格子構造内における面内方向の格子定数、 a^{\perp} が a_{SL}^{\perp} と同じであると仮定して、成長方向にそれぞれ伸び縮みした a_{W} 、 a_{B} を弾性力定数を用いて以下のように決定した。

歪みを e とすると

$$e = -e_{xx} = -e_{yy} = \left(\frac{C_{11}}{2C_{12}} \right) e_{zz} \quad (\text{C-6})$$

$$e_{zz} = \frac{(a^{\perp} - a_0)}{a_0} \quad (\text{C-7})$$

$$e_{xx} = \frac{(a^{\parallel} - a_0)}{a_0} \quad (\text{C-8})$$

であるから、(C-6) ~ (C-8) より、

$$a_{\text{W}} = a_{\text{CT}} + \frac{2C_{11}}{C_{12}}(a_{\text{CT}} - a_{\text{SL}}^{\perp}) \quad (\text{C-9})$$

$$a_{\text{B}} = a_{\text{CMT}} + \frac{2C_{11}}{C_{12}}(a_{\text{CMT}} - a_{\text{SL}}^{\perp}) \quad (\text{C-10})$$

(3) 量子井戸層の単位層数 N_{W} 、層厚 L_{W} 、及び障壁層の単位層数 N_{B} 、層厚 L_{B} の決定

$$N_{\text{W}} = \frac{2D(a_{\text{SL}} - a_{\text{B}})}{a_{\text{SL}}(a_{\text{W}} - a_{\text{B}})} \quad (\text{C-11})$$

$$N_{\text{B}} = \frac{2D(a_{\text{W}} - a_{\text{SL}})}{a_{\text{SL}}(a_{\text{W}} - a_{\text{B}})} \quad (\text{C-12})$$

$$L_{\text{W}} = \frac{N_{\text{W}} \times a_{\text{W}}}{2} \quad (\text{C-13})$$

$$L_{\text{B}} = \frac{N_{\text{B}} \times a_{\text{B}}}{2} \quad (\text{C-14})$$

[II] Kronig-Pennyモデルによる発光ピーク位置解析

GaAs基板とCdTe、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 層間の格子不整合、CdTe層と $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 層間の格子不

整合が原因となった歪みの効果を取り入れたエネルギーバンド構造において、Kronig-Pennyモデルによる計算を行い、(励起子発光ピーク位置) + (励起子束縛エネルギー) の値、 E_{PL} を求めた。本研究で用いた超格子構造では、軽い正孔と電子による励起子の歪効果による(Type-I)-(Type-II) 転移を考慮しなければならない試料はなかったので、以下では重い正孔と電子による励起子についてのみ考える。

重い正孔の価電子帯頂上と伝導帯底のエネルギー差の、応力による変化分は

$$E_{3/2} = \left(-2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) e \equiv \alpha e \quad (C-15)$$

で表される[121,122]。

(1) GaAs基板との格子不整合によるエネルギーシフト、 ΔE_{GA}

$$e = \frac{C_{11}}{2C_{12}} e_{zz} \quad (C-16)$$

$$e_{zz} = \frac{a_{CT}^{\perp} - a_0}{a_0} \quad (C-17)$$

なので (C-15) 式より

$$\Delta E_{GA} = \alpha \frac{C_{11}}{2C_{12}} \frac{a_{CT}^{\perp} - a_0}{a_0} \quad (C-18)$$

(2) CdTeとCd_{1-x}Mn_xTeとの格子不整合によるエネルギーシフト、 ΔE

CdTe層での歪及びエネルギーシフトを e_{CT} 、 ΔE_{CT} 、Cd_{1-x}Mn_xTe層でのそれらを e_{CMT} 、 ΔE_{CMT} とすれば、

$$e_{CT} = -e_{xx} = -\frac{a_{SL} - a_{CT}}{a_{CT}} \quad (C-19)$$

$$e_{CMT} = -e_{xx} = -\frac{a_{SL} - a_{CMT}}{a_{CMT}} \quad (C-20)$$

$$\Delta E_{CT} = \alpha e_{CT} \quad (C-21)$$

$$\Delta E_{CMT} = \alpha e_{CMT} \quad (C-22)$$

図C-1に、 ΔE_{CT} 、 ΔE_{CMT} によって変化したエネルギーバンド構造を、CdTeとCd_{1-x}Mn_xTeのエネルギーギャップの差を ΔE_g 、価電子帯不連続幅を ΔE_v として示した。

(3) Kronig-Pennyモデルによる計算

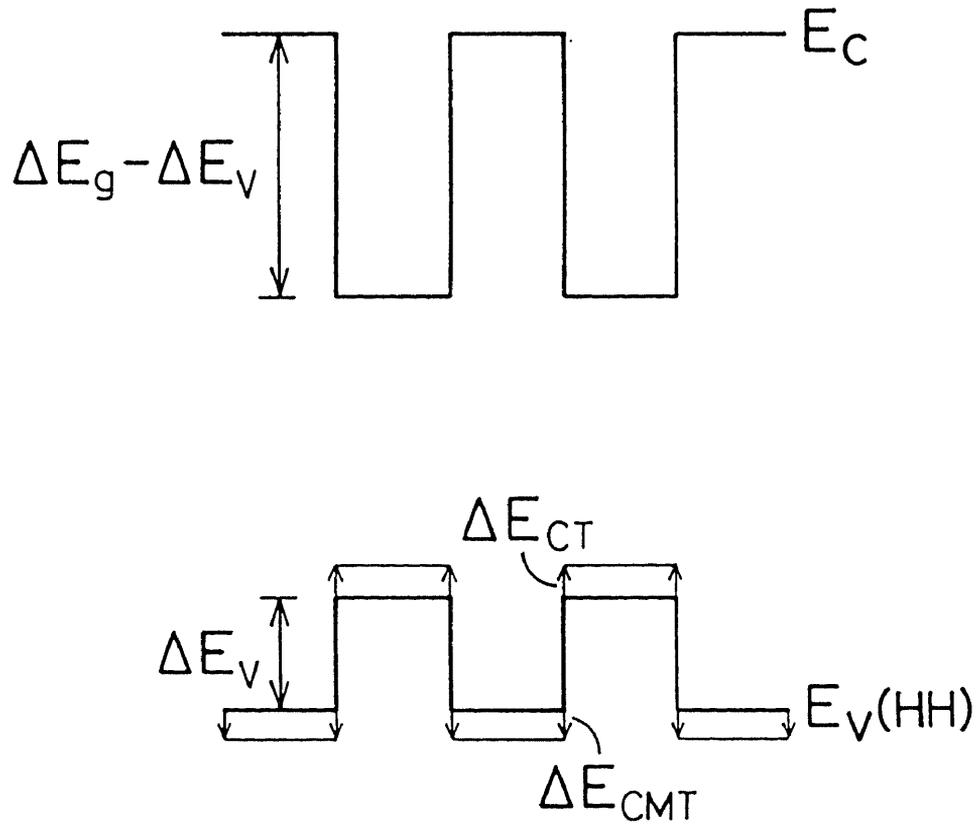
(1)、(2)で求めた結果より、電子、正孔それぞれの障壁高さ ΔE_c 、 ΔE_h は、

$$\Delta E_c = \Delta E_g - \Delta E_v \quad (C-23)$$

$$\Delta E_h = \Delta E_v + |\Delta E_{CT}| + \Delta E_{CMT} \quad (C-24)$$

となるので、 L_w 、 L_b とこれらの値を用いてKronig-Pennyモデルによって閉じ込めによるエネルギーシフトを計算した。n=1の準位の閉じ込め効果によるエネルギーシフトをそれぞれ、 $\Delta C_c (>0)$ 、 $\Delta C_h (>0)$ とすれば、 E_{PL} は次のように表される。

$$E_{PL} = E_g + \Delta E_{GA} + \Delta E_{CT} + \Delta C_c + \Delta C_h \quad (C-25)$$



図C-1 エネルギーバンド構造の歪効果による変化

E_c : 伝導帯準位、 $E_v(HH)$: 重い正孔による価電子帯準位

付録 D

本研究で用いた試料一覧

Cd_{1-x}Mn_xTe on CdTe on GaAs

試料No.	組成等	データ
# F 1	x = 0.20	2-3 節、6-2 節
# F 2	x = 0.22	2-4 節、3-1 節
# F 3	x = 1.4%	4-2 節
# F 4	x = 1.3%	4-2 節
# F 5	x = 4.0%	4-3 節
# F 6	x = 0.40	6-2 節、6-3 節
# F 7	x = 0.40	6-2 節
# F 8	x = 0.40	6-2 節
# F 9	x = 0.40	6-2 節
# F 1 0	x = 0.35	6-2 節
# F 1 1	x = 0.30	6-2 節
# F 1 2	x = 0.40	6-2 節
# F 1 3	x = 1	6-4 節

CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe on CdTe on GaAs

試料No.	組成等	データ
# S 1	x = 0.19 SQW on MQW (L _w = 53, 35, 18 Å)	5-2 節
# S 2	x = 0.44 L _w = 66 Å L _B = 88 Å	5-3 節
# S 3	x = 0.29 L _w = 94 Å L _B = 65 Å	5-3 節
# S 4	x = 0.08 L _w = 83 Å L _B = 80 Å	5-3 節
# S 5	x = 0.46 L _w = 45 Å L _B = 102 Å	5-1 節、5-3 節
# S 6	x = 0.27 L _w = 46 Å L _B = 62 Å	5-3 節
# S 7	x = 0.18 L _w = 125 Å L _B = 105 Å	5-4 節
# S 8	x = 0.18 L _w = 95 Å L _B = 54 Å	5-4 節
# S 9	x = 0.18 L _w = 66 Å L _B = 51 Å	5-4 節

参考文献

- [1] R. R. Galazka, *Proc. XIV Int. Conf. Phys. Semicond.*, Edinburgh, 1978, p.133.
- [2] J. A. Gaj, P. Byszewski, M. Z. Cieplak, G. Fishman, R. R. Galazka, J. Ginter, M. Nawrocki, N. T. Khoi, R. Planel, R. Ranvaud and A. Twardowski, *Proc. XIV Int. Conf. Phys. Semicond.*, Edinburgh, 1978, p.1113.
- [3] J. A. Gaj, R. Planel and G. Fishman, *Solid State Commun.* 29, 435 (1979).
- [4] D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, D. Ridgley, K. Dwight, A. Wold and R. R. Galazka, *Phys. Rev. B* 34, 3961 (1986).
- [5] D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* 34, (1986) 6943.
- [6] T. Kasuya, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* 16, 45 (1956).
- [7] J. Kossut, *Phys. Stat. Sol. (b)* 78, 537 (1976).
- [8] Y. R. Lee and A. K. Ramdas, *Solid State Commun.* 51, 861 (1984).
- [9] S. M. Durbin, J. Han, Sungi O, M. Kobayashi, D. R. Menke, R. L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A. V. Nurmikko, D. Li, J. Gonsalves and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2087 (1989).
- [10] M. P. Vecchi, W. Giriat and L. Videla, *Appl. Phys. Lett.* 38, 99 (1981).
- [11] M. M. Moriwaki, R. Y. Tao, R. R. Galazka, W. M. Becker and J. W. Richardson, *Physica* 117B&118B, 467 (1983).
- [12] H. Neff, K. J. Bachmann, K. Y. Lay and R. Kotz, *J. Lumin.* 36, 347 (1987).
- [13] M. Taniguchi, M. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, I. Souma and Y. Oka, *Solid State Commun.* 62, 431 (1987).
- [14] 高橋 清, 分子線エピタキシー技術, (工業調査会, 1984) .
- [15] 大塚 信雄, 応用物理, 56, 1148 (1987).
- [16] W. Giriat and J. K. Furdyna, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut, (Academic Press, San Diego, 1988) p.1.
- [17] N. Bottka, J. Stankiewicz and W. Giriat, *J. Appl. Phys.* 52, 4189 (1981).
- [18] H. Tatuoka, H. Kuwabara, H. Fujiyasu and Y. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* 65, 2073 (1989).
- [19] A. Balzarotti, M. Czyzyk, A. Kisiel, N. Motta, M. Podgórny and M. Zimnal-Starnawska, *Phys. Rev. B* 30, 2295 (1984).
- [20] J. Spałek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka and Z. Obuszko, *Phys. Rev. B* 33, 3407 (1986).
- [21] 竹田 美和, 半導体材料の欠陥評価技術, 生駒 俊明, 長谷川 文夫 監修, (サイエンスフォーラム) .
- [22] J. P. Faurie, C. Hsu, S. Sivananthan and X. Chu, *Surface Sci.* 168, 473 (1986).
- [23] G. Cohen-Solal, F. Bailly and M. Barbe, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1519 (1986).
- [24] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976).
- [25] K. Leibler, W. Giriat, Z. Wilamowski and R. Iwanowski, *Phys. Stat. Sol. (b)* 47, 405

参考文献

- (1971).
- [26] K. Leibler, W. Giriat, K. Checinski, Z. Wilamowski and R. Iwanowski, *Phys. Stat. Sol.* 55, 447 (1973).
- [27] R. Y. Tao, M. M. Moriwaki, W. M. Becker and R. R. Galazka, *J. Appl. Phys.* 53, 3772 (1982).
- [28] C. Benecke, W. Busse and H.-E. Gumlich, *J. Crystal Growth* 101, 931 (1990).
- [29] 藤森 淳, *日本物理学会誌* 45, 310 (1990).
- [30] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 12, 1558 (1973).
- [31] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Phys. Stat. Sol. (b)* 68, 727 (1975).
- [32] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *J. Lumin.* 12/13, 225 (1976).
- [33] E. Molva, J. P. Chamonal and J. L. Pautrat, *Phys. Stat. Sol. (b)* 109, 635 (1982).
- [34] J. E. Espinosa, J. M. Gracia, H. Navarro, A. Zehe and R. Triboulet, *J. Lumin.* 28, 163 (1983).
- [35] Z. C. Feng, A. Mascarenhas and W. J. Choyke, *J. Lumin.* 35, 329 (1986).
- [36] K. Lischka, T. Schmidt, A. Pesek and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.* 55, 1220 (1989).
- [37] T. A. Kuhn, W. Ossau, R. N. Bicknell-Tassius and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2637 (1989).
- [38] G. Neu, Y. Marfaing, R. Legros, R. Triboulet and L. Svob, *J. Lumin.* 21, 293 (1980).
- [39] 岡 泰夫, *応用物理* 57, 894 (1988).
- [40] Y. Oka, K. Nakamura, I. Souma, M. Kido and H. Fujisaki, *J. Lumin.* 38, 263 (1987).
- [41] A. Golnik, J. Ginter and J. A. Gaj, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16, 6073 (1983).
- [42] R. R. Galazka, S. Nagata and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* 22, 3344 (1980).
- [43] J. A. Gaj, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut, (Academic Press, San Diego, 1988) p. 276.
- [44] G. Bastard, C. Rigaux and A. Mycielski, *Phys. Stat. Sol. (b)* 79, 585 (1977).
- [45] D. Heiman, E. D. Issacs, P. Becla and S. Foner, *Phys. Rev. B* 35, 3307 (1987).
- [46] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249 (1957).
- [47] J. H. Harris and A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1472 (1983).
- [48] J. J. Zayhowski, R. N. Kershaw, D. Ridgley, K. Dwight, A. Wold, R. R. Galazka and W. Giriat, *Phys. Rev. B* 35, 6950 (1987).
- [49] T. Ito and E. Komatsu, *J. Lumin.* 38, 266 (1987).
- [50] F. Minami and K. Era, *J. Lumin.* 38, 84 (1987).
- [51] D. R. Yakovlev, W. Ossau, G. Landwehr, R. N. Bicknell-Tassius, A. Waag and I. N. Uraltsev, *Solid State Commun.* 76, 325 (1990).
- [52] D. E. Ashenford, B. Lunn, J. J. Davies, J. H. C. Hogg, J. E. Nicholls, C. G. Scott, D. Shaw, H. H. Sutherland, C. P. Hilton, T. J. Gregory and D. Johnston, *J. Crystal Growth* 95, 557 (1989).
- [53] S. D. Baranovskii and A. L. Éfros, *Sov. Phys. Semicond.* 12, 1328 (1978).
- [54] E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog and H. J. Queisser, *Phys. Rev. B* 30,

参考文献

- 813 (1984).
- [55] M. D. Sturge, E. Cohen and K. F. Rodgers, *Phys. Rev. B* 15, 3169 (1977).
- [56] M. D. Sturge, E. Cohen and R. A. Logan, *Phys. Rev. B* 27, 2362 (1983).
- [57] N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Phys. Rev.* 97, 1679 (1955).
- [58] 三浦 登, 嶽山 正二郎, 榊原俊郎, E. J. McNiff Jr. and G. Karczewski, 日本物理学会予稿集 1990年秋, 3a-F-14, (岐阜大学) .
- [59] T. Giebultowicz and T. M. Holden, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut, (Academic Press, San Diego, 1988) p. 125.
- [60] S. Kirkpatrick, *Rev. Modern Physics* 45, 574 (1973).
- [61] D. J. Webb, S. M. Bhagat and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 55, 2310 (1984).
- [62] M. M. Moriwaki, W. M. Becker, W. Gebhardt and R. R. Galazka, *Phys. Rev. B* 26, 3165 (1982).
- [63] L. A. Kolodziejski, T. Sakamoto, R. L. Gunshor and S. Datta, *Appl. Phys. Lett.* 44, 799 (1984).
- [64] S. Greenwald, *Acta. Cryst.* 6, 396 (1953).
- [65] L. L. Chang, *Superlattices and Microstructures* 6, 39 (1989).
- [66] P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Trans. Faraday. Soc.* 59, 2851 (1963).
- [67] H. A. Mar, N. Salansky and K. T. Chee, *Appl. Phys. Lett.* 44, 898 (1984).
- [68] 三浦 登, 嶽山 正二郎, *固体物理* 25, 251 (1990).: S. Takeyama, K. Watanabe, N. Miura, T. Komatsu, K. Koike and Y. Kaifu, *Phys. Rev. B* 41, 4513 (1990).
- [69] M. R. Freeman, D. D. Awschalom, J. M. Hong and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 20, 2430 (1990).
- [70] D. D. Awschalom, M. R. Freeman, J. M. Hong and L. L. Chang, *Proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond.*, Thessaloniki, eds. E. M. Anastassakis and J. D. Joannopoulos (World Scientific, Singapore, 1990) p. 1291.
- [71] G. R. Wagner, J. Murphy and J. G. Castle Jr, *Phys. Rev. B* 8, 3103 (1973).
- [72] V. Ya. Bratus', I. M. Zaritskii, A. A. Konchits, G. S. Pekar' and B. D. Shanina, *Sov. Phys. Solid State* 18, 1348 (1976).
- [73] B. Segall and D. T. F. Marple, in *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, eds. M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1987) p. 137.
- [74] D. Ouadjaout and Y. Marfaing, *Phys. Rev. B* 41, 12096 (1990).
- [75] K. Zanio, in *Semiconductors and Semimetals*, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, NY, 1978) p.116.
- [76] *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. T. B. Massalski (American Society for Metals, Ohio, 1986) p. 933.
- [77] C. E. Barnes and K. Zanio, *J. Appl. Phys.* 46, 3959 (1975).
- [78] Z. C. Feng, M. G. Burke and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* 53, 128 (1988).
- [79] R. E. Behringer, *J. Chem. Phys.* 29, 537 (1958).
- [80] W. Hayes, K. S. Wong, J. F. Ryan and A. K. Ramdas, *J. Lumin.* 40/41, 72 (1988).

参考文献

- [81] F. Minami and K. Era, *Solid State Commun.* **53**, 187 (1985).
- [82] R. N. Bicknell, R. W. Yanka, N. C. Giles-Taylor, D. K. Blanks, E. L. Buckland and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 92 (1984).
- [83] L. A. Kolodziejski, T. C. Bonsett, R. L. Gunshor, S. Datta, R. B. Bylisma, W. M. Becker and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 440 (1984).
- [84] A.V. Nurmikko, X.-C. Zhang, S.-K. Chang, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor and S. Datta, *J. Lumin.* **34**, 89 (1985).
- [85] C. E. T. Goncalves da Silva, *Phys. Rev. B* **33**, 2923 (1986).
- [86] R. N. Bicknell, N. C. Giles and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 691 (1987).
- [87] E.-K. Suh, D.U. Bartholomew, A. K. Ramdas, R. N. Bicknell, R. L. Harper, N. C. Giles and J. F. Schetzina, *Phys. Rev. B* **36**, 9358 (1987).
- [88] D. R. Yakovlev, W. Ossau, G. Landwehr, R. N. Bicknell-Tassius, A. Waag, S. Schmeusser, I. N. Uraltsev, A. Pohlmann and E. O. Göbel, *Proc. 5th Int. Conf. on II-VI Compounds*, Japan 1991, to be published in *J. Crystal Growth*.
- [89] J. Warnock, A. Petrou, R. N. Bicknell, N. C. Giles-Taylor, D. K. Blanks and J. F. Schetzina, *Phys. Rev. B* **32**, 8116 (1985).
- [90] R. N. Bicknell, N. C. Giles-Taylor, J. F. Schetzina, N. G. Anderson and W. D. Laidig, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 238 (1985).
- [91] E. D. Isaacs, D. Heiman, J. J. Zayhowski, R. N. Bicknell and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 275 (1986).
- [92] D. K. Blanks, R. N. Bicknell, N. C. Giles-Taylor, J. F. Schetzina, A. Petrou and J. Warnock, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2120 (1986).
- [93] M. von Ortenberg, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1041 (1982).
- [94] E. Deleporte, J. M. Berroir, G. Bastard, C. Delalande, J. M. Hong and L. L. Chang, *Phys. Rev. B* **42**, 5891 (1990).
- [95] A. V. Nurmikko, X.-C. Zhang, S.-K. Chang, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor and S. Datta, *Surface Science* **170**, 665 (1986).
- [96] X.-C. Zhang, S.-K. Chang, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor and S. Datta, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 59 (1985).
- [97] T. J. Gregory, C. P. Hilton, J. E. Nicholls, W. E. Hagston, J. J. Davies, B. Lunn and D. E. Ashenford, *J. Crystal Growth* **101**, 594 (1990).
- [98] O. Akimoto and H. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 181 (1967).
- [99] P. M. Petroff, R. C. Miller, A. C. Gossard and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 217 (1984).
- [100] Y. Masumoto, S. Shionoya and H. Kawaguchi, *Phys. Rev. B* **29**, 2324 (1984).
- [101] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2755 (1986).
- [102] S.-K. Chang, A.V. Nurmikko, J.-W. Wu, L. A. Kolodziejski and R. L. Gunshor, *Phys. Rev. B* **37**, 1191 (1988).
- [103] Y. R. Lee, A. K. Ramdas and R. L. Aggarwal, *Phys. Rev. B* **33**, 7383 (1986).

参考文献

- [104] Y. R. Lee, A. K. Ramdas and R. L. Aggarwal, *Phys. Rev. B* 38, 10600 (1988).
- [105] S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 35, 2340 (1987).
- [106] V. F. Agekyan and F. Zung, *Sov. Phys. Solid State* 27, 732 (1985).
- [107] V. F. Agekyan, Y. V. Rud and R. Schwabe, *Sov. Phys. Solid State* 29, 970 (1987).
- [108] W. Gebhardt, V. Gerhardt, E. Müller, F. Wünsch and W. M. Becker, *J. Lumin.* 24/25, 731 (1981).
- [109] K. Uwai, H. Nakagome and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* 50, 977 (1987).
- [110] K. Takahei, A. Taguchi, H. Nakagome, K. Uwai and P. S. Whitney, *J. Appl. Phys.* 66, 4941 (1989).
- [111] H. Kawai and T. Hoshina, *J. Lumin.* 18/19, 293 (1979).
- [112] K. Sato, K. Ishii, K. Watanabe and K. Ohe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 307 (1991).
- [113] 工藤 由紀, 小島 信晃, 高田 泰司, 佐藤勝昭, *物性研だより* 31, 40 (1991); *物性研短期研究会予稿* (1991.6).
- [114] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman and B. Coqblin, *Physica* 117B&118B, 449 (1983).
- [115] C. Testelin, C. Rigaux, A. Mycielski, M. Menant and M. Guillot, *Solid State Commun.* 78, 659 (1991).
- [116] 南茂夫, *科学計測のための波形データ処理*, (C Q 出版, 1986) .
- [117] P. C. Makado and N. C. McGill, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 873 (1986).
- [118] S. Perkowitz and R. H. Thorland, *Phys. Rev. B* 9, 545 (1974).
- [119] R. de L. Kronig and W. J. Penney, *Proc. Roy. Soc. A* 130, 499 (1930).
- [120] D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.* 32, Suppl. 2298 (1961).
- [121] G. E. Pikus and G. L. Bir, *Sov. Phys. Solid State* 1, 136 (1959).
- [122] H. Asai and K. Oe, *J. Appl. Phys.* 54, 2052 (1983).