

## 第2章 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の物性

## 2.1 結晶構造

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  は2元系半導体である  $\text{CdTe}$  と  $\text{MnTe}$  の混晶物質であるが、それぞれの安定な結晶構造は図 2.1 に示したように  $\text{CdTe}$  では閃亜鉛鉱型 (a)、 $\text{MnTe}$  では  $\text{NiAs}$  型 (b) と両者で異なる。そのため、Bridgman 法等の熱平衡状態での結晶成長法で作製した  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  は  $x=0 \sim 0.77$  までは閃亜鉛鉱型構造で存在し、格子定数は混晶比  $x$  によってほぼベガード則を満たすように変化することが知られている [13]。しかし近年、非熱平衡状態での結晶成長法である MBE 法によって閃亜鉛鉱型の  $\text{MnTe}$  の作製が可能となり [14]、全組成領域の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の諸物性が調べられるようになった。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の格子定数は、 $\text{Mn}$  組成  $x$  の関数として次式で表されるように変化する。

$$a(x) = 6.481 - 0.149 x \quad (\text{\AA}) \quad (2.1)$$

ここで  $6.481 \text{ \AA}$  は  $\text{CdTe}$  の格子定数である。この式を見て分かるように、 $\text{Mn}$  組成  $x$  の増大につれ  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の格子定数は小さくなる。(2.1) 式は  $x \leq 0.77$  のバルクでの結果から導き出されたものであるが、近年 MBE 法で作製された閃亜鉛鉱型  $\text{MnTe}$  の格子定数  $6.33 \text{ \AA}$  は (2.1) 式の  $x=1$  の値と一致することから [15]、全組成域で (2.1) 式が成り立つことが確認された。その様子を図 2.2 に示した。図中には  $\text{ZnTe}$  に  $\text{Mn}$  をドーブした場合もプロットしてあるが、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  では逆に  $\text{Mn}$  組成の増大とともに格子定数が大きくなる。本研究では  $\text{ZnTe}$  と  $\text{CdTe}$  の格子不整合を利用してドット構造の作製を行っているが、この図から  $\text{ZnTe}$ 、 $\text{CdTe}$  のどちらに  $\text{Mn}$  をドーブしても両者の格子定数が近づき、格子不整合値が減少していくことがわかる。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の格子定数は  $\text{Mn}$  組成によって変化するが、この時、 $\text{Cd-Te}$  および  $\text{Mn-Te}$  の結合距離は図 2.3 に示したように、 $\text{Mn}$  組成によって変化しないことが Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) の結果より明らかになっている [16]。この結果は、 $\text{Cd-Te}$  の結合距離が  $\text{Mn-Te}$  の結合距離よりも長いために、 $\text{Te}$  が正四面体の中心から  $\text{Mn}$  サイトの方へずれることを示している。したがって (2.1) 式のような平均的な格子定数の変化は、 $x$  の変化によって  $\text{Cd-Te}$  結合と  $\text{Mn-Te}$  結合とのなす角  $\theta$  が変化することにより生じているものと考えられる。

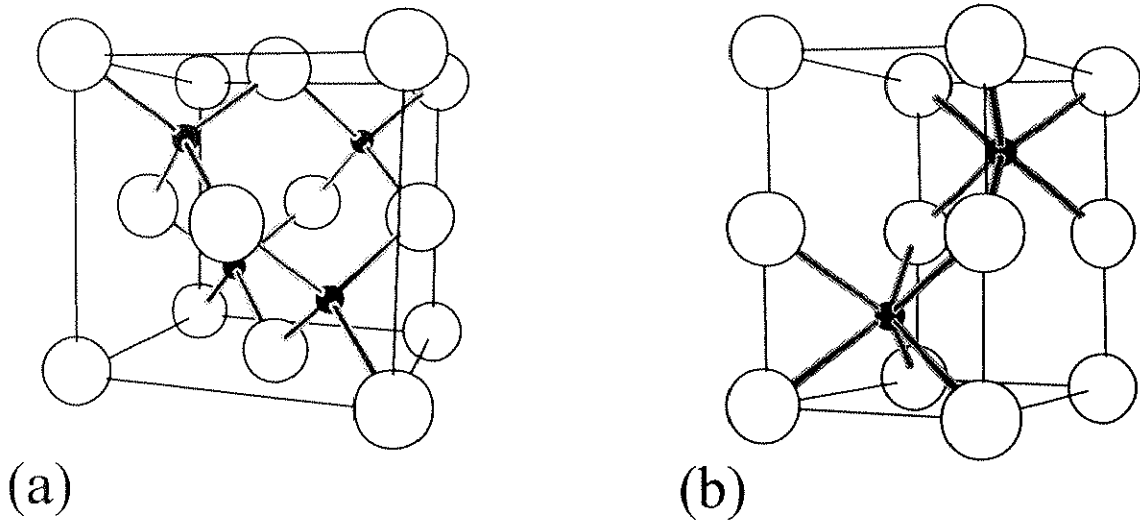


図 2.1: (a) Zinc-blende 型、(b) NiAs 型の結晶構造

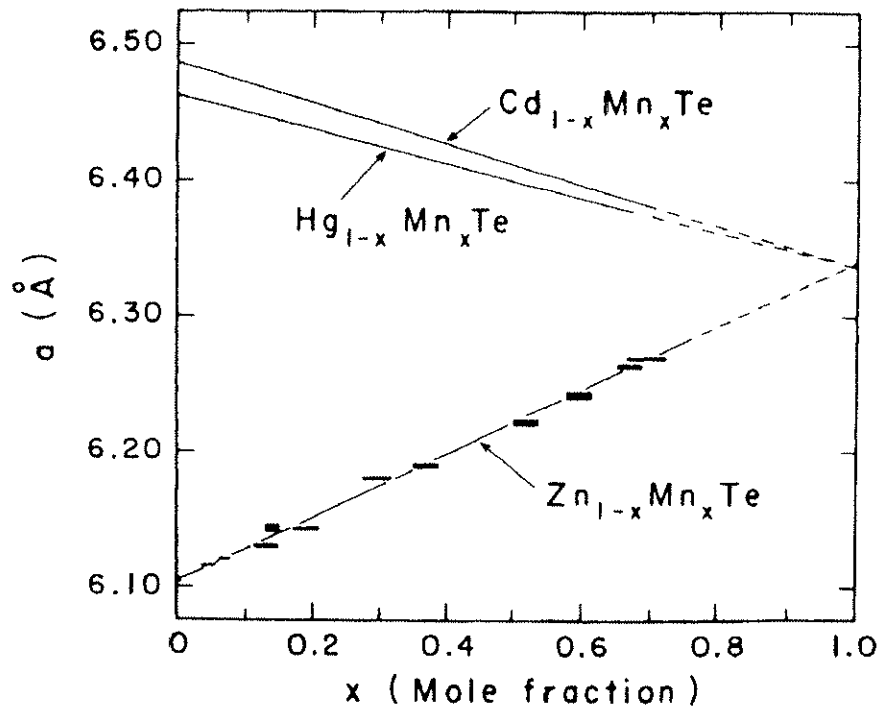


図 2.2:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の格子定数の Mn 組成依存性 [1]

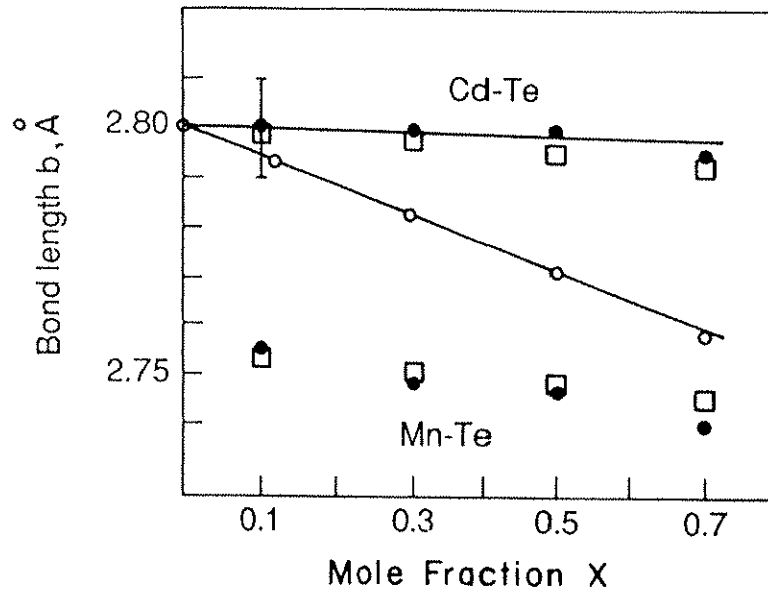


図 2.3: Cd - Te および Mn - Te 結合距離の Mn 組成依存性 [16]

- : EXAFS の結果から求めた結合距離
- : Virtual crystal approximation に基づいた計算より得られた結合距離
- : X 線回折から求めた cation - anion の平均結合距離

## 2.2 エネルギーバンド構造

CdTe は Brillouin zone の  $\Gamma$  点に伝導帯の底、価電子帯の頂上をもつ直接遷移型半導体である。伝導帯の底の  $\Gamma_6$  は 2 重に縮退しており、価電子帯はスピン-軌道相互作用により 4 重に縮退した  $\Gamma_8$  と 2 重に縮退した  $\Gamma_7$  に分裂している。図 2.4 に CdTe のエネルギーバンド図を示した [17]。

Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te のエネルギーバンド構造は基本的に CdTe と同じ構造であり、 $\Gamma_6$  に伝導帯の底、 $\Gamma_8$  に価電子帯の頂上を持つ直接遷移型の半導体である。Mn 原子は Mn<sup>2+</sup> イオンの形で Cd サイトを置換し、最外殻の 3d 軌道は <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> の状態になることが Electron Paramagnetic Resonance (EPR) の実験から明らかになっている [18]。Mn<sup>2+</sup> イオンの 4s 電子の波動関数は伝導帯の形成に寄与し、Mn 組成の増加とともに伝導帯が高エネルギー側へシフトするため、Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te のエネルギーギャップ  $E_g$  は (2.2) 式のように変化する [19]。

$$E_g(x) = 1.601 + 1.592 x \quad (\text{eV}) \quad (T = 4.2 \text{ K}) \quad (2.2)$$

ここで 1.601 eV は CdTe のエネルギーギャップである。0 ≤ x ≤ 0.77 で Mn 組成 x とともに  $E_g$  が増加する様子を図 2.5 に示した。一方、0.77 ≤ x の高 Mn 組成領域でのエネルギーギャップは特に低温で (2.2) 式から逸脱することが報告されている [20]。図 2.6 は磁気円二色性 (MCD) スペクトルから得られた、閃亜鉛鉱型 MnTe のバンドギャップの温度依存性の結果である。MnTe のエネルギーギャップの温度依存性は図中の実線で示される非磁性半導体の振る舞いとは異なり、70 K 付近から高エネルギー側へシフトしていく。同様な振る舞いは高 Mn 濃度の Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te でも観測されており [21]、これは常磁性から反強磁性への相転移によるものと解釈されている。このように MnTe のバンドギャップは (2.2) 式に従えば 4.2 K で 3.2 eV となるが、実際はこの磁気的なブルーシフトにより 3.4 eV となる。このように高 Mn 濃度の Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te におけるバンド構造は、従来のバルクの Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te と異なると思われるが詳細な構造については明らかになっていない。

Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te では Mn<sup>2+</sup> イオンが磁性を担うが、その Mn 3d<sup>5</sup> 準位は価電子帯の下約 3.5 eV に位置することが明らかになっている [22]。図 2.7 に光電子スペクトルを示したが、局在した Mn<sup>2+</sup> イオンの 3d 電子に対応したピークが価電子帯頂上から 3.5 eV 下に観測されている。また、そのピークは価電子帯で数 eV にわたり広がっていることから、3d 電子が価電子帯と強く混成していることを示している。

最後に Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te では図 2.8 に示したように、バンドギャップが 2.2 eV 以上になるとバンド吸収端のほかに、Mn 組成にほとんど依存しない吸収が 2.2 eV 付近に観測される。図 2.9 に示したように、Mn<sup>2+</sup> イオンの 3d 電子のエネルギー準位は結晶場により分裂する。そして分裂した準位の基底準位から最低励起準位への吸収 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> への遷移が、この Mn 組成に依存しない吸収の起源と解釈されている。このような Mn<sup>2+</sup> イオンの内殻遷移は発光過程

## 第2章 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の物性

にも現れ、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  のバンドギャップが 2.0 eV 以上になると励起子発光のほかに、Mn 組成に依存しない半値幅 100 meV 程度のブロードな発光が観測される。この発光は  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  への遷移と解釈される。Mn  $3d^5$  の多重項間の遷移は同じパリティを持つ状態間の遷移であり、基底状態と励起状態のスピン多重度が異なるため、本来  ${}^4\text{T}_1$  から  ${}^6\text{A}_1$  へといった遷移は禁制である。しかし、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  中の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンは四面体結晶場の配置をなすために空間的な反転対称性が失われ、またバンドとの混成によりスピンの保存量がなくなるため、このような遷移が起こりうるものと解釈されている。

第2章  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の物性

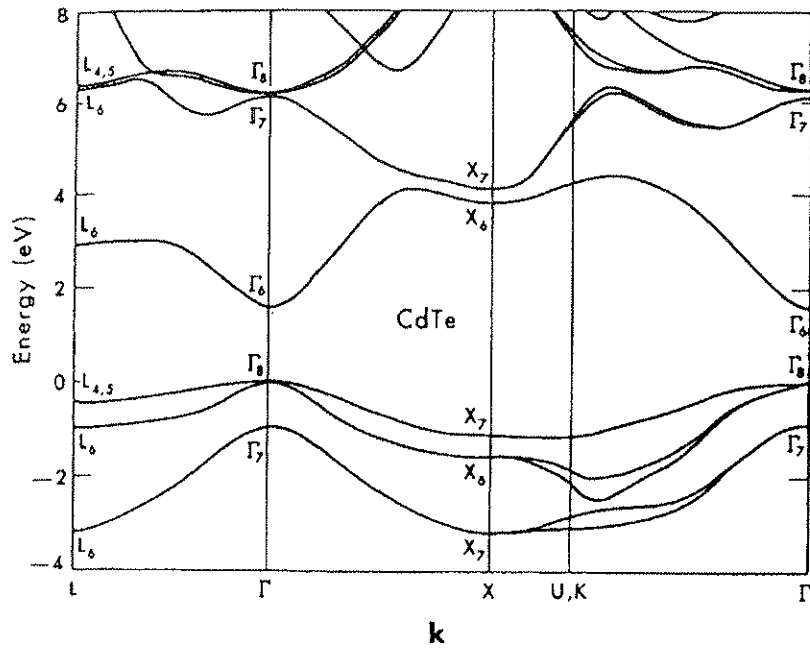


図 2.4:  $\text{CdTe}$  のエネルギーバンド構造 [17]

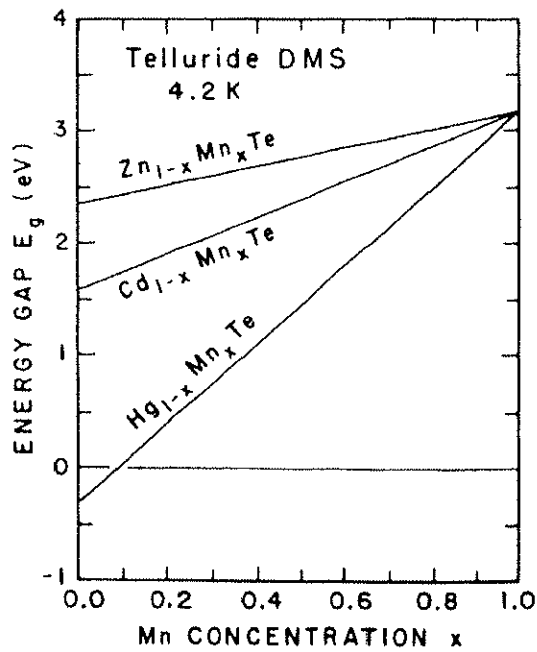


図 2.5:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  のエネルギーギャップの Mn 組成依存性 [1]

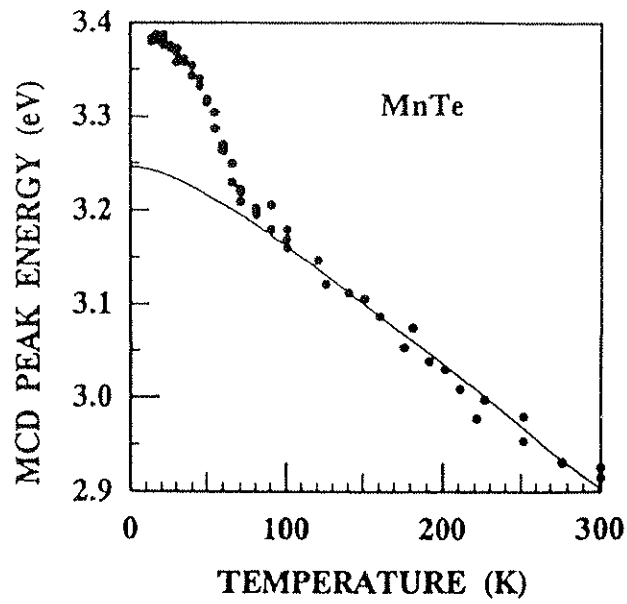


図 2.6: MnTe のエネルギーギャップの温度依存性 [20]  
 黒丸は MCD より得られた実験結果  
 実線は非磁性半導体におけるエネルギーギャップの温度依存性の理論式

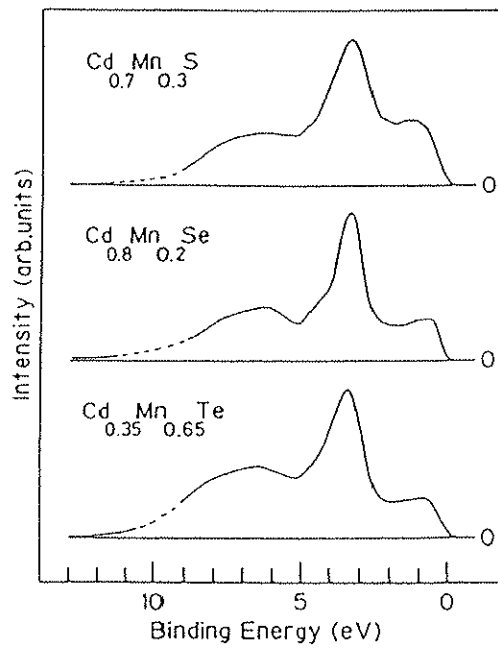


図 2.7: 希薄磁性半導体の光電子スペクトル [22]



第2章  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の物性

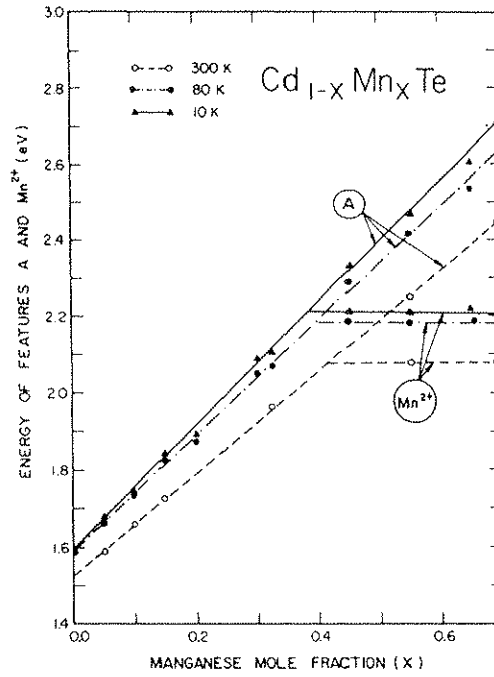


図 2.8:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  における吸収ピーク位置の Mn 組成依存性 [1]。 A : バンドギャップ (○ :  $T = 300\text{ K}$ 、● :  $T = 80\text{ K}$ 、▲ :  $T = 10\text{ K}$ )、 $\text{Mn}^{2+}$  : Mn 内殻 3d 電子の  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  遷移

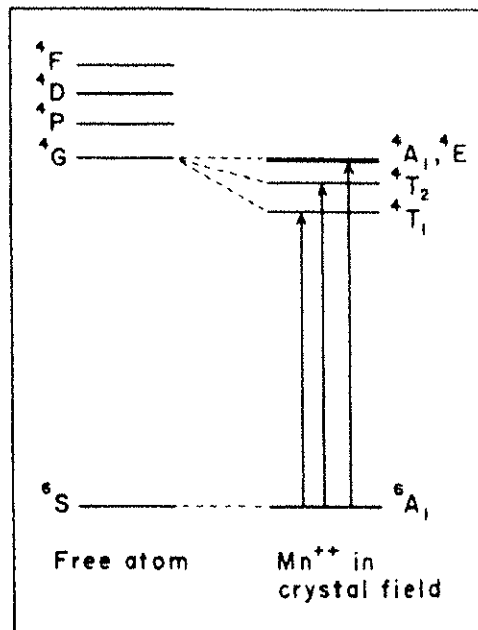


図 2.9:  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 電子の最低励起状態 ( ${}^4\text{G}$ ) が結晶場により分裂したときのエネルギー準位の模式図 [1]。 矢印は可能な遷移を示す。

## 2.3 磁気光学的性質 (*sp* - *d* 交換相互作用)

希薄磁性半導体 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te の電子状態を記述するハミルトニアンは、次のように表せる [13]。

$$H = H_0 + H_B + H_C + H_{eh} + H_{ex} \quad (2.3)$$

ここで  $H_0$  と  $H_B$  はそれぞれ理想的な結晶中でのバンド電子を記述する項 ( $H_0$ ) と、そのバンド電子への磁場の直接的な影響を記述する項 ( $H_B$ ) であり、以下のように表される。

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

$$H_B = -\frac{e}{m}\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + g\mu_B\sigma \cdot \mathbf{B} \quad (2.5)$$

ここで  $g$  はバンド電子本来の  $g$  値、 $\mu_B$ 、 $\mathbf{B}$  はそれぞれボーア磁子、磁場であり、 $\sigma$  はバンド電子のスピン演算子である。 $H_C$  はバンド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、 $H_{eh}$  は電子・正孔間の交換相互作用を記述する項である。

$H_{ex}$  は希薄磁性半導体に特有の項であり、バンド電子と Mn<sup>2+</sup> イオンに局在した 3d 電子との交換相互作用を記述する項である。10 T 付近までの低磁場領域では  $H_{ex}$  の項の影響が最も大きく、他の項  $H_B, H_C, H_{eh}$  による効果は無視できるほど小さい。しかしそれ以上の磁場になると、磁場のバンド電子への直接的な影響も無視できなくなる。ここでは  $H_{ex}$  の項のみ考え、その他の項は必要な時に取り入れるものとする。*sp* - *d* 交換相互作用を記述するハミルトニアン  $H_{ex}$  は Heisenberg 型のハミルトニアンを用いて次のように表せる。

$$H_{ex} = -\sum_n J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n \cdot \sigma \quad (2.6)$$

ここで  $n$  は全ての Mn<sup>2+</sup> イオンについて和をとることを示す。 $\mathbf{S}_n$  は位置ベクトル  $\mathbf{R}_n$  に局在した Mn<sup>2+</sup> イオンの 3d 電子の全スピンを表し、 $\sigma$  はスピン演算子である。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る。次に分子場近似を用い、磁場が  $\mathbf{z}$  方向に印加されているときの  $\mathbf{S}_n$  を、 $\mathbf{z}$  方向の熱平均  $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$  で置き換えると次式のようなになる。

$$H_{ex} = -\sum_i J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) x \sigma_z \langle S_z \rangle_{\text{Mn}} \quad (2.7)$$

ここで  $i$  は全ての cation サイトについての和をとることを示す。ここで結晶中の Mn<sup>2+</sup> イオンが希薄で十分拡散している場合、Mn<sup>2+</sup> イオンは常磁性的に振る舞い、 $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$  は  $S = 5/2$  の Brillouin 関数で以下のように表せる。

$$\langle S_z \rangle_{\text{Mn}} = \frac{5}{2} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5g\mu_B B}{2k_B T} \right) \quad (2.8)$$

ここで  $B_{\frac{5}{2}}$  は  $S = 5/2$  の Brillouin 関数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。このとき  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの  $g$  因子の大きさは  $g = 2$  であることが EPR の実験より明らかになっている [23]。しかし  $x \geq 1\%$  では、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンはクラスターを作るため、 $\text{Mn}^{2+}$  イオン間に働く反強磁性相互作用の効果が無視できなくなる。そこで (2.8) 式の代わりに、 $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の反強磁性相互作用を取り入れた次式の修正 Brillouin 関数で  $\langle S_z \rangle_{\text{Mn}}$  は表される [24]。

$$\langle S_z \rangle_{\text{Mn}} = S_0 B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5g\mu_B B}{2k_B T_{\text{eff}}} \right) \quad (2.9)$$

ここで  $S_0$  は  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの有効スピんで、反強磁性相互作用による  $\text{Mn}^{2+}$  スピンの減少を補正する項である。 $T_{\text{eff}}$  は  $T_{\text{eff}} = T + T_0$  で定義される有効温度で、第2次近接  $\text{Mn}^{2+}$  イオンとの相互作用を温度  $T_0$  で補正する項である。

次に  $H_{\text{ex}}$  をバンド計算に取り込み、 $H_{\text{ex}}$  のエネルギー固有値  $E_{\text{ex}}$  を求める。伝導帯、価電子帯の波動関数 ( $\Psi$ ) を以下のようにおく。

伝導帯 ( $\Gamma_6$ ):

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_c = s \uparrow \quad (2.10)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_c = s \downarrow \quad (2.11)$$

価電子帯 ( $\Gamma_8$ ):

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_v = \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY) \uparrow \quad (2.12)$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_v = \frac{i}{\sqrt{6}} [(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow] \quad (2.13)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_v = \frac{1}{\sqrt{6}} [(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow] \quad (2.14)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_v = \frac{i}{\sqrt{2}} (X - iY) \downarrow \quad (2.15)$$

価電子帯 ( $\Gamma_7$ ):

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_v = \frac{1}{\sqrt{3}} [(X + iY)\downarrow + Z\uparrow] \quad (2.16)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_v = -\frac{i}{\sqrt{3}} [(X - iY)\uparrow - Z\downarrow] \quad (2.17)$$

ここで  $s$  は  $s$ -軌道の波動関数、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  はそれぞれ  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ -軌道の波動関数を示し、 $\uparrow$ 、 $\downarrow$  はスピン関数を示す。これらを用いて行列要素を書き下すと以下のようなになる。

$$\langle \Psi_c | H_{ex} | \Psi_c \rangle = \begin{vmatrix} 3A & 0 \\ 0 & -3A \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

$$\langle \Psi_{v_{3/2}} | H_{ex} | \Psi_{v_{3/2}} \rangle = \begin{vmatrix} 3B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3B \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

$$\langle \Psi_{v_{1/2}} | H_{ex} | \Psi_{v_{1/2}} \rangle = \begin{vmatrix} -B & 0 \\ 0 & B \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

$$A = -\frac{1}{6}N_0\alpha\langle S_z \rangle_x, \quad B = -\frac{1}{6}N_0\beta\langle S_z \rangle_x \quad (2.21)$$

ここで  $\Psi_c$ 、 $\Psi_{v_{3/2}}$ 、 $\Psi_{v_{1/2}}$  はそれぞれ  $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_8$ 、 $\Gamma_7$  バンドの波動関数である。 $N_0$  は単位体積あたりの単位胞の数、 $\alpha = \langle s | J | s \rangle$ 、 $\beta = \langle X | J | X \rangle = \langle Y | J | Y \rangle = \langle Z | J | Z \rangle$  はそれぞれ伝導帯の  $s-d$ 、価電子帯の  $p-d$  交換相互作用定数である。この  $\alpha$ 、 $\beta$  の値は、Gajらによる磁気光反射の実験から求められており [24]、バルクの場合以下のような値になる。

$$N_0\alpha = 0.22 \pm 0.01 \quad (\text{eV}) \quad (2.22)$$

$$N_0\beta = -0.88 \pm 0.04 \quad (\text{eV}) \quad (2.23)$$

以上の結果より、外部磁場を印加したときの  $k = 0$  でのゼーマン分裂の様子を図 2.10 に示す。 $\sigma^+$ 、 $\sigma^-$ 、 $\pi$  はそれぞれ左回り円偏光、右回り円偏光、磁場に平行な直線偏光成分を表

す。選択則に従い、図に示したような6種類の遷移が可能となり、各遷移エネルギーは以下のように表される。

$|\frac{3}{2}, \mp \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}\rangle$  の遷移

$$E_{ex} = E_0 \pm \frac{1}{2}(\alpha - \beta)N_0x\langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2.24)$$

$|\frac{3}{2}, \mp \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$  の遷移

$$E_{ex} = E_0 \mp \frac{1}{2}(\alpha + \frac{\beta}{3})N_0x\langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2.25)$$

$|\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$  の遷移

$$E_{ex} = E_0 \mp \frac{1}{2}(\alpha - \frac{\beta}{3})N_0x\langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2.26)$$

ここで、 $E_0$  は零磁場での Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te のバンドギャップである。(2.24) 式は電子と重い正孔間、(2.25) 式は電子と軽い正孔間の遷移に対応している。

電子と重い正孔間を例にして、 $\sigma^+$  偏光と  $\sigma^-$  偏光でのエネルギー差  $\Delta E$  は

$$\Delta E = (\beta - \alpha)N_0x\langle S_z \rangle_{Mn} \quad (2.27)$$

と表せる。 $\Delta E$  は実験的に吸収や反射測定から得ることができ、その結果から励起子準位の有効  $g$  値 ( $g_{eff}$ ) は次式のように求められる。

$$g_{eff} = \frac{\Delta E}{\mu_B B} = \frac{(\beta - \alpha)N_0x\langle S_z \rangle_{Mn}}{\mu_B B} \quad (2.28)$$

Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te での  $g_{eff}$  は大きいもので  $g_{eff} \sim 100$  程度の値となり、これは自由電子の  $g$  値  $g = 2$  に比べ非常に大きい。このことから Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te で観測される  $sp-d$  交換相互作用に起因するゼーマン分裂は、通常のゼーマン分裂と区別して巨大ゼーマン分裂と呼ばれる。また発光測定で観測されるピークエネルギーに対応するのは、最も低エネルギーの遷移の  $\sigma^+$  成分である。そのため磁場下の発光測定では、巨大ゼーマン分裂により発光ピークエネルギーは低エネルギー側へシフトする。

(2.27) 式を見て分かるように、巨大ゼーマン分裂による分裂幅  $\Delta E$  は Mn 組成  $x$  と Mn スピンの磁化  $\langle S_z \rangle_{Mn}$  の積となっている。図 2.11 は巨大ゼーマン分裂  $\Delta E$  と Mn スピンの熱

## 第2章 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の物性

平均値  $\Delta E/x$  ( $\propto \langle S_z \rangle_{Mn}$ ) の組成依存性を示したものである。Mn 組成が大きくなるに従い  $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の反強磁性相互作用が大きくなるため、 $\langle S_z \rangle_{Mn}$  は組成とともに単調に減少していく。よって巨大ゼーマン分裂幅  $\Delta E$  は曲線を示し、 $x = 10\%$  付近で最も大きな分裂幅を示すこととなる。

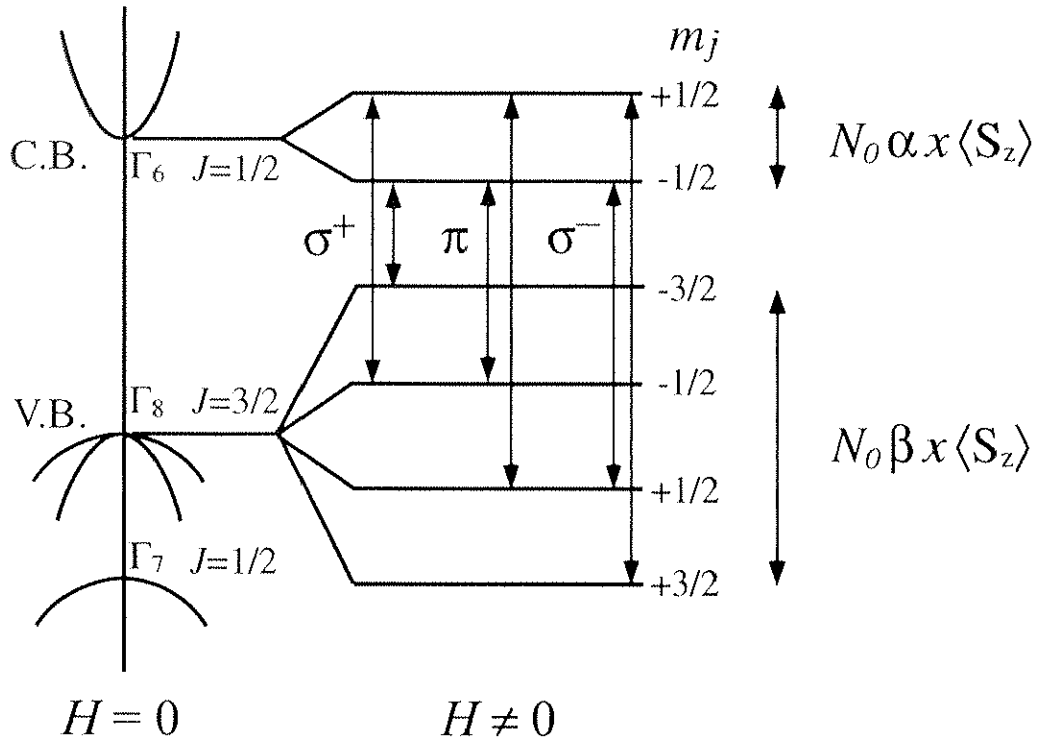


図 2.10:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の伝導帯および価電子帯の巨大ゼーマン分裂と光学遷移

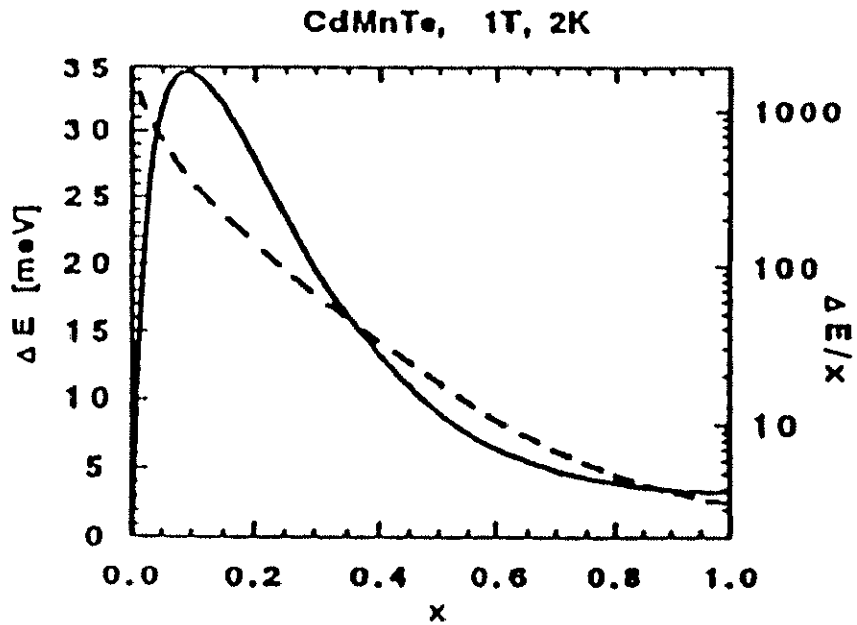


図 2.11:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の巨大ゼーマン分裂の Mn 組成依存性 [25]。 実線 : 巨大ゼーマン分裂  $\Delta E$ 、点線 : Mn スピンの熱平均値 ( $\Delta E/x$ )

## 2.4 磁気ポーラロン効果

前節で述べたように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の伝導電子や正孔のスピンは  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 電子と交換相互作用する結果、局所的にスピンの揃った状態となる。一方、この反作用のため結晶内の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンのスピン配列は影響を受けることになる。このようにバンド電子(正孔)のスピンの交換相互作用によって、磁性イオンのスピン配列に歪みが引き起こされ、エネルギーが局所的に安定化した状態を「磁気ポーラロン」という。これはイオン結晶などで、電子が格子を歪ませて生じる「ポーラロン」と対応させて名づけられたものである。

希薄磁性半導体では伝導電子、正孔のほかに中性ドナーやアクセプター、励起子も磁気ポーラロンとなりうる。励起子が磁気ポーラロンを形成している様子を、図 2.12 に模式的に示す。結晶内の Mn 濃度があまり高くない場合、 $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の反強磁性相互作用は弱く、低温においても Mn のスピンは常磁性状態にある。ここに励起子を作ると、励起子ボーア半径内の  $\text{Mn}^{2+}$  スピンは強磁性相互作用により励起子のスピン方向にそろえられ、励起子磁気ポーラロンを形成する。このような過程で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れると考えられる。そのため光学的手法は励起子磁気ポーラロンの情報を得るための有効な手段であり、これまで発光測定、選択励起発光測定、時間分解発光測定等の実験結果から磁気ポーラロンの形成過程について研究がなされてきた [26, 27, 28]。

以下に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  のバルクまたは薄膜での実験例を紹介するが、その前に従来の研究から分類されている磁気ポーラロンについて説明しておく [13]。磁気ポーラロンは大きくわけて、束縛励起子磁気ポーラロン (Bound Magnetic polaron : BMP) と自由励起子磁気ポーラロン (Free Magnetic polaron : FMP) の 2 つに分類される。不純物への束縛、もしくはポテ

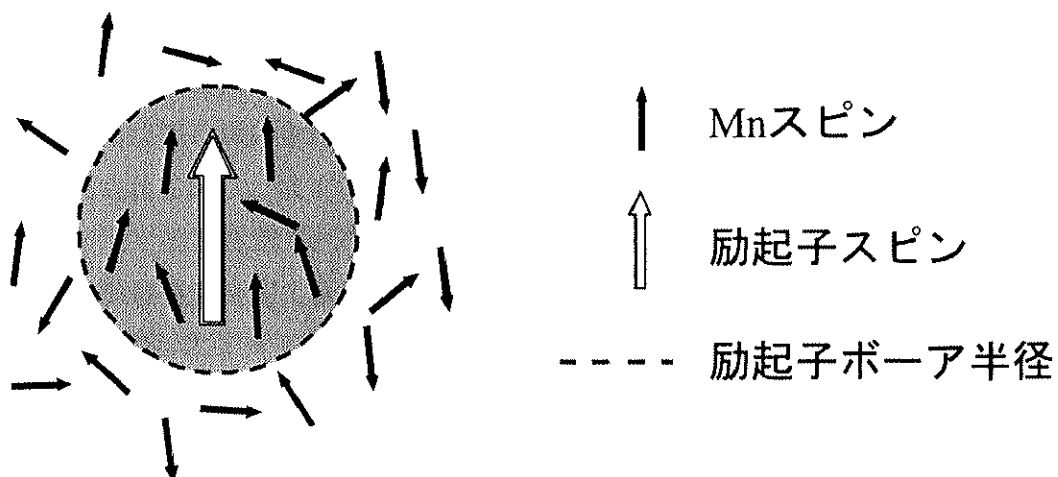


図 2.12: 励起子磁気ポーラロン。励起子のボーア半径内の Mn スピンが、交換相互作用によって分極された状態。



ンシャル揺らぎといった局在過程により励起子が束縛され、その束縛励起子が作る磁気ポーラロンのことをBMPと呼ぶ。このBMPをさらに分類すると、不純物(例えば中性アクセプター)に束縛された励起子(impurity bound exciton)によって形成された磁気ポーラロンを不純物束縛磁気ポーラロン(impurity Bound Magnetic Polaron)、またポテンシャル揺らぎにより局在した励起子(Localized exciton)によって形成されたものを局在磁気ポーラロン(Localized Magnetic Polaron)といったものがあげられる。その他にも、組成揺らぎ等の励起子を局在化する効果は全てBMPを形成する可能性を持っている。

一方、静止している束縛励起子に対して、動き回ることができる自由励起子が形成する磁気ポーラロンをFMPと呼ぶ。FMPの形成過程では、ホールと3d電子との間に働く交換相互作用により磁気的なポテンシャル揺らぎが生じ、そのためホールが局在し磁気ポーラロンを形成するものと考えられている。BMPにおける励起子の局在は不純物等の効果により生じていたのに対し、FMPでは励起子の局在そのものが $sp-d$ 交換相互作用に起因するという違いがある。従って、FMPは交換相互作用だけで形成する磁気ポーラロンであるため、BMPより強い $sp-d$ 交換相互作用が必要とされる。このような形成過程の違いからFMPよりBMPの方が形成されやすいと推測することができ、従来の研究もBMPについての報告例がほとんどとなっている。

ここではFMPまたはBMPかという磁気ポーラロンの形成過程の違いについては詳しく触れず、形成された磁気ポーラロンの定性的な振る舞いについて述べる。図2.13は $x = 12\%$ のバルクの $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における、(a)発光スペクトル、(b)ピークエネルギーの温度依存性の結果である[26]。図(a)で $L_1$ 、 $L_2$ と記されたピークはそれぞれ束縛励起子と自由励起子からの発光であり、図(b)では $L_2$ ピークのピークエネルギーを温度に対しプロットしてある。図(b)の(i)を見て分かるように、低温から温度を上昇させるとピークエネルギーは高エネルギー側へシフトし、20 Kを越えたあたりから逆に低エネルギー側へシフトしている。図中の実線は通常の半導体におけるピークエネルギーの温度依存性を示したものであり、明らかに低温で特異な振る舞いを示していることがわかる。この振る舞いは、低温では磁気ポーラロンが形成されており、温度の上昇とともにその形成エネルギーが減少するため高エネルギー側へシフトすると解釈されている。

次に、選択励起発光測定で観測された磁気ポーラロンの振る舞いについて述べる[27]。試料はMBEで作製した $x = 15, 34\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜である。図2.14(a)はストークスシフトを発光ピークエネルギーと励起エネルギーの差でプロットしたものである。特徴的な振る舞いとしては、励起光のエネルギーを発光ピークエネルギーと同じ、またそれより小さくしても13 meV程度のストークスシフトがあることである。非磁性の半導体で共鳴励起した時そのストークスシフト量は非常に小さいが、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では磁気ポーラロンが形成されるため、その形成エネルギーに相当するストークスシフトが観測されていると解釈される。よって図中の $\Delta E$ と示されたエネルギーがポーラロンの形成エネルギーに対応するものであ

る。図 (b) は  $\Delta E$  の (i) 温度および (ii) 磁場依存性の結果であり、 $\Delta E$  は温度の上昇、磁場の増加とともに急激に減少していることがわかる。このような振る舞いも温度上昇に伴いポーラロンの形成エネルギーが減少するため、また Mn スピンが外部磁場方向に揃うため磁気ポーラロンの形成エネルギーとしては減少することで説明されている。

最後に時間分解発光測定で観測されている磁気ポーラロンの振る舞いについて述べる [28]。図 2.15 は MBE で作製された  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜の、時間分解発光測定の結果である。図 (a) は 0 T と 6.5 T で測定した時間分解スペクトル、図 (b) は発光ピークエネルギーの時間変化をプロットしたものである。0 T での発光ピークエネルギーは、励起後 17.2 meV ほど低エネルギー側へシフトしている。このエネルギーには磁気ポーラロンの形成エネルギーと、ポテンシャル揺らぎによって励起子が局在化するエネルギーの両方が含まれている。一方、6.5 T で測定した場合、低エネルギー側へのエネルギーシフトは 9 mV 程度に減少している。このような磁場では試料内部の Mn スピンのほとんどが磁場方向にそろえられているため、磁気ポーラロンは存在しない。よって、9 mV というエネルギーは励起子の局在化過程によるものであり、0 T の値との差 8 meV が磁気ポーラロンの形成エネルギーに相当するものと解釈されている。また、バルクでの磁気ポーラロンの形成時間は急激なエネルギーシフトがある数十から数百 psec 程度であり、励起子の局在過程は nsec のオーダーであると考えられている [29]。

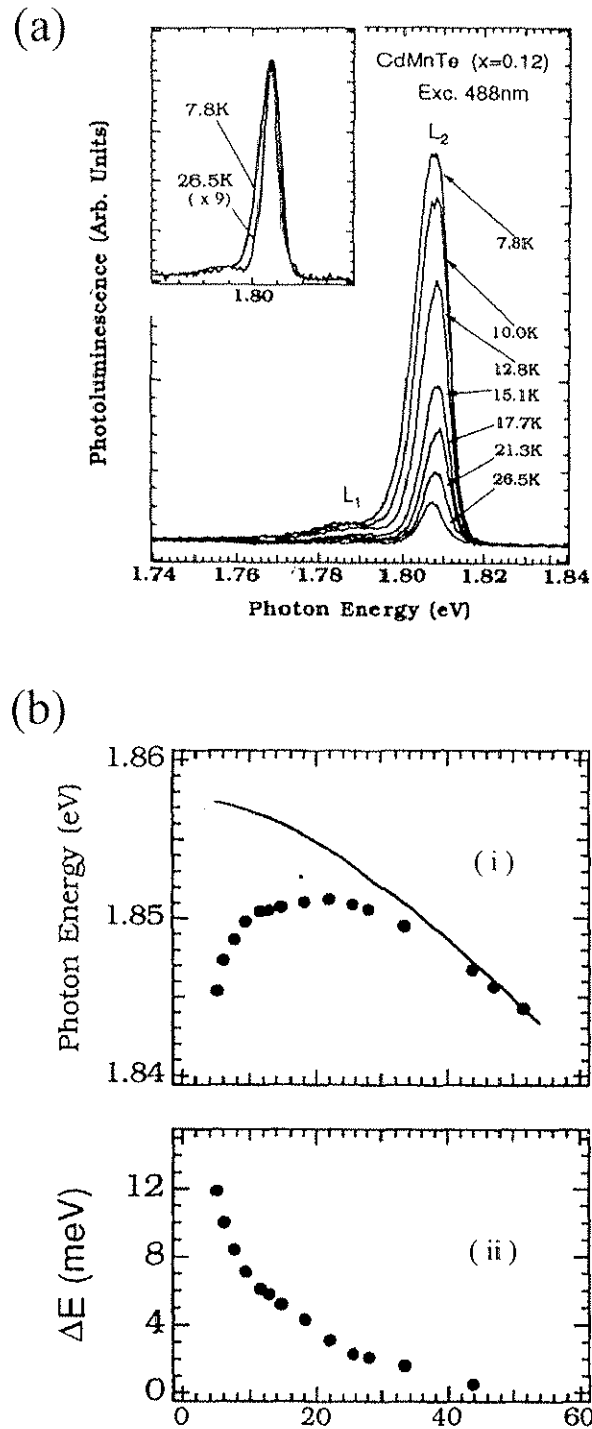


図 2.13:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  における、(a) 発光スペクトルの温度依存性、(b) 発光ピークエネルギーの温度依存性 [26]

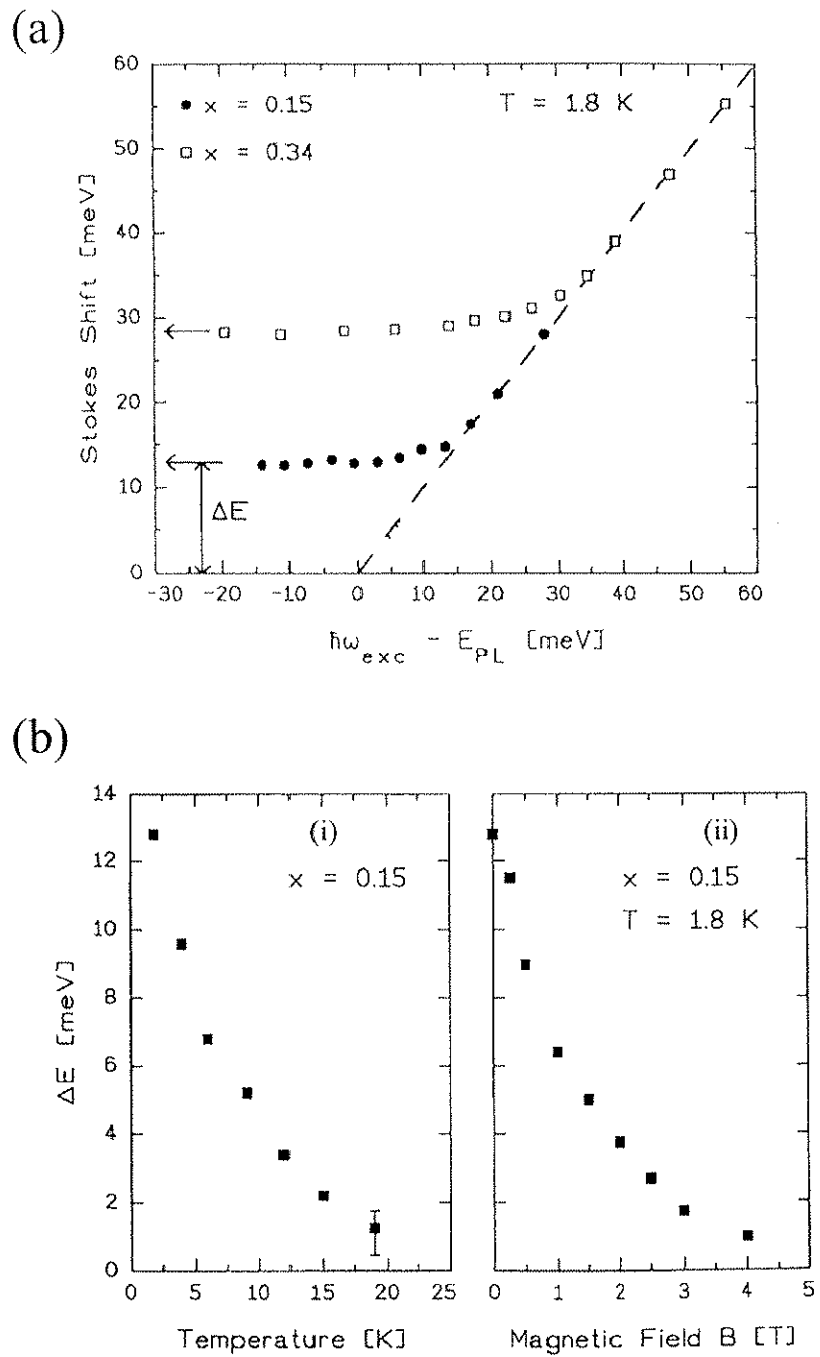


図 2.14:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  における、(a) ストークスシフトの励起エネルギー依存性、(b)  $\Delta E$  の温度および磁場依存性 [27]

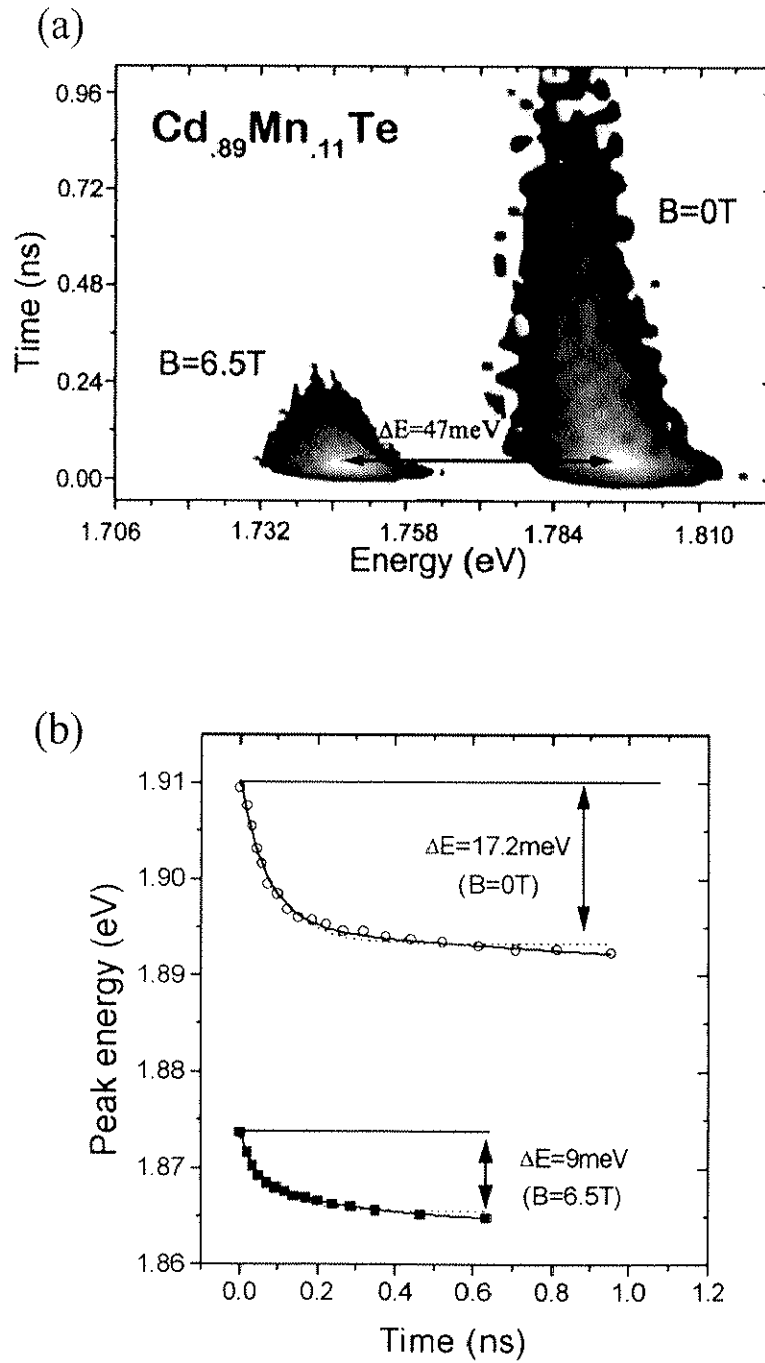


図 2.15:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  における、(a) 時間分解発光スペクトル、(b) 発光ピークエネルギーの時間変化 [28]

## 2.5 希薄磁性半導体の低次元化による効果

2.3節と2.4節では、3次元のバルクにおける  $sp-d$  交換相互作用と磁気ポーラロン効果について述べてきた。本節では2次元の量子井戸また0次元の量子ドットといった、希薄磁性半導体の低次元構造における効果について述べる。

半導体の次元を3次元から2次元、0次元へと下げていくと状態密度が離散化し、そして励起子の波動関数は局在する。希薄磁性半導体の低次元構造では、このような励起子の局在化が近接作用である  $sp-d$  交換相互作用そのものに影響を及ぼし、バルクとは異なる振る舞いが観測されると考えられる。具体的には (1) 交換相互作用定数  $\alpha, \beta$  がサイズに依存する [2, 3, 6]、(2) 励起子の局在化により磁気ポーラロンが形成されやすくなる [4, 5]、(3) 低次元化に伴う  $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の反強磁性相互作用の変化により、Mn の磁気秩序が変化する [9]、というものがあげられる。ここで (1) と (2) について、理論的、実験的研究の報告例を以下に紹介する。

図 2.16 は有効質量近似に交換相互作用定数の波数依存性を取り入れて計算した、(a) 量子ドット、(b) 量子井戸 での reduction factor ( $\rho$ ) のサイズ依存性の結果である [6]。ここでいう  $\rho$  とは、 $s-d$  ( $\alpha$ ) および  $p-d$  ( $\beta$ ) 交換相互作用定数の低次元化による変化を  $\rho^e$  と  $\rho^h$  という係数を用いて補正できるとした際、 $\rho = (\alpha\rho^e - \beta\rho^h)/(\alpha - \beta)$  と定義される値である。また、量子ドットでは無限大のポテンシャル中に存在する球状のドットを、量子井戸では  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}$  ( $y = 0.25$  or  $0.50$ ) の場合のポテンシャルを仮定して計算を行っている。量子ドットの半径、また量子井戸の井戸幅を 10 nm から小さくしていくと、両者とも  $\rho$  が減少している。その減少の度合いは量子井戸より量子ドットの方が大きく、ポテンシャルによる閉じこめが強いほど  $\rho$  が小さくなっていることがわかる。この結果は系のサイズが減少するにつれ、交換相互作用定数の大きさが小さくなることを示すものである。実際このような交換相互作用定数のサイズ依存性については、実験的に  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}$  単一量子井戸で調べられている [2]。その結果を図 2.17 に示したが、理論と実験で reduction factor の井戸幅依存性は定性的に一致する結果となっている。

次に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  量子ドットにおける磁気ポーロンの形成エネルギーについて、理論的に計算した結果を図 2.18(a) に示した [5]。仮定されている量子ドットは先ほどと同じ無限大ポテンシャル中に埋め込まれた球状の量子ドットであり、計算は有効質量近似と平均場近似の範囲で行われている。またその際、上述の交換相互作用定数の reduction factor と電子-ホール間に働くクーロン相互作用は考慮されている。図を見て分かるように、磁気ポーロンの形成エネルギーはサイズの減少とともに増加している。また、そのエネルギーはバルクや量子井戸での形成エネルギーに比べ、非常に大きい値となっている。よってこの計算結果より、系のサイズが減少するほど磁気ポーロンは形成されやすくなり、かつ形成エネ

ルギーは非常に大きくなることが予想される。

図 2.18(b) はスパッタリング法とアニール処理を施して作製された、 $\text{SiO}_2$  中の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  微粒子の TEM 像である [8]。この試料における選択励起発光測定から得られたストークスシフトの磁場依存性が図 2.18(c) であるが、磁場の増加にしたがってストークスシフトが減少している。この減少したエネルギーが磁気ポーラロンの形成エネルギーに対応するが、その値は約 30 meV と大きい値となっている。この実験結果も理論計算の結果とよい一致を示していることから、低次元化により磁気ポーロン効果が大きくなるという一つの証拠であると考えられる。しかしながら、この微粒子の発光スペクトルは不均一幅が非常に大きいため、その他の測定手段でポーラロンの振る舞いを観測できないといった問題があげられる。

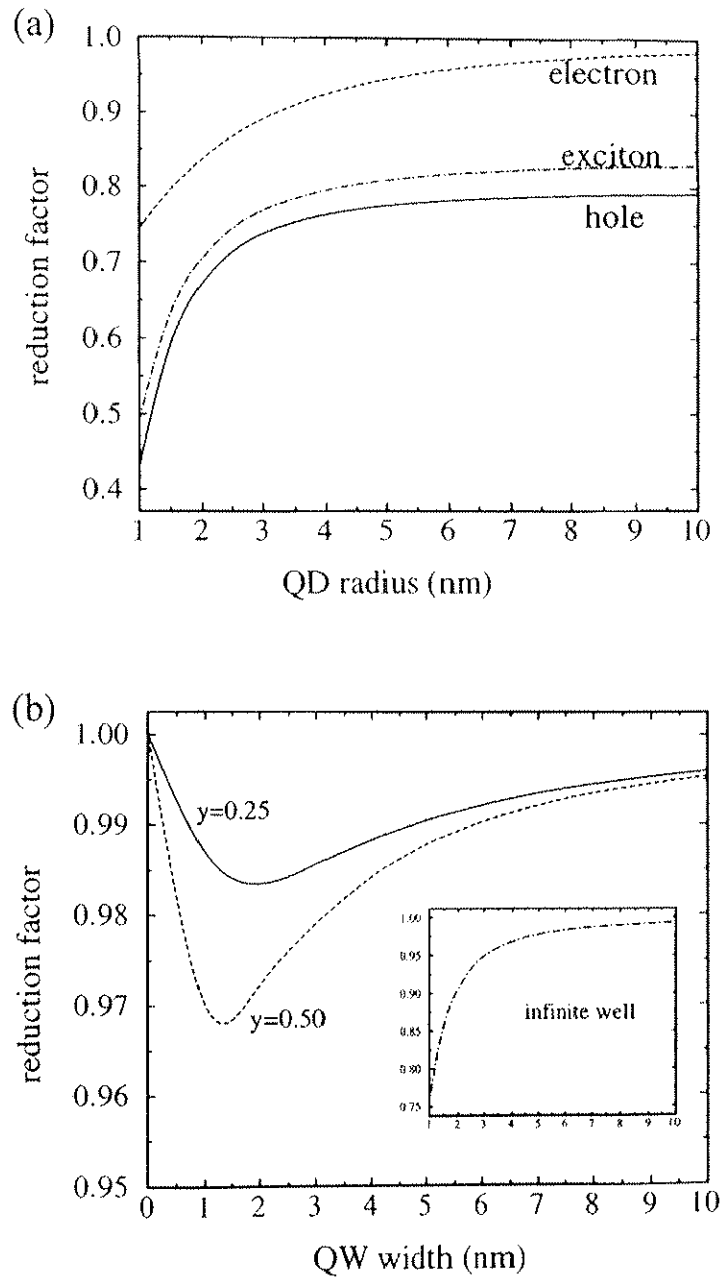


図 2.16: 交換相互作用における reduction factor のサイズ依存性、(a) 量子ドットの場合、(b) 量子井戸の場合 [6]



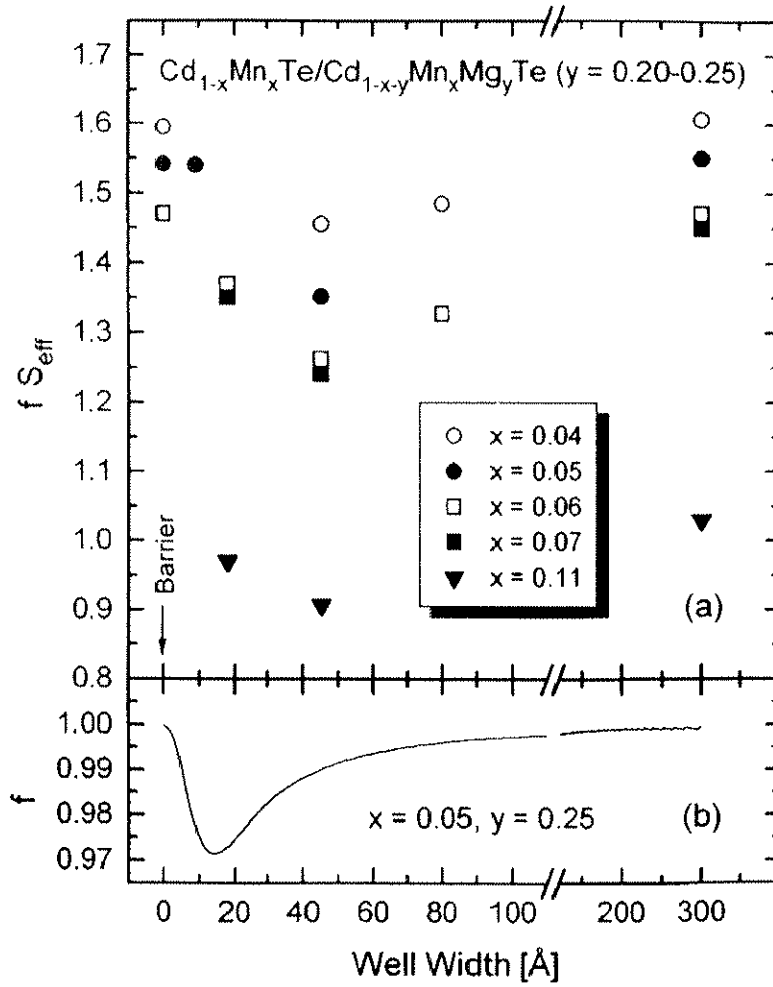


図 2.17:  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}$  単一量子井戸における reduction factor の井戸幅依存性 [2]。(a) 実験結果、(b) 計算結果

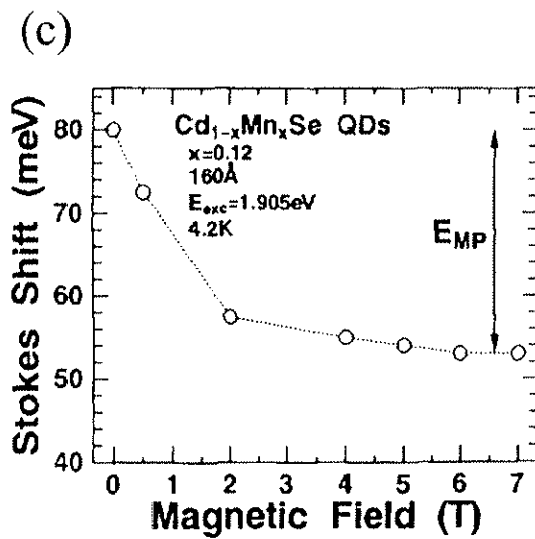
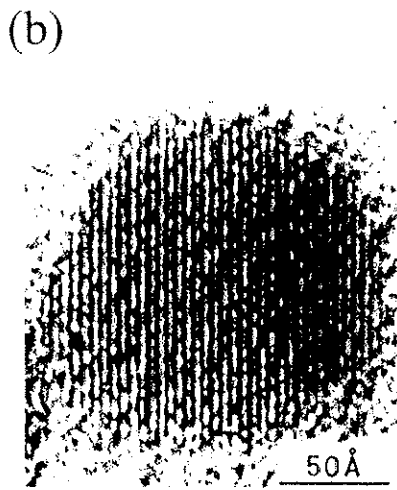
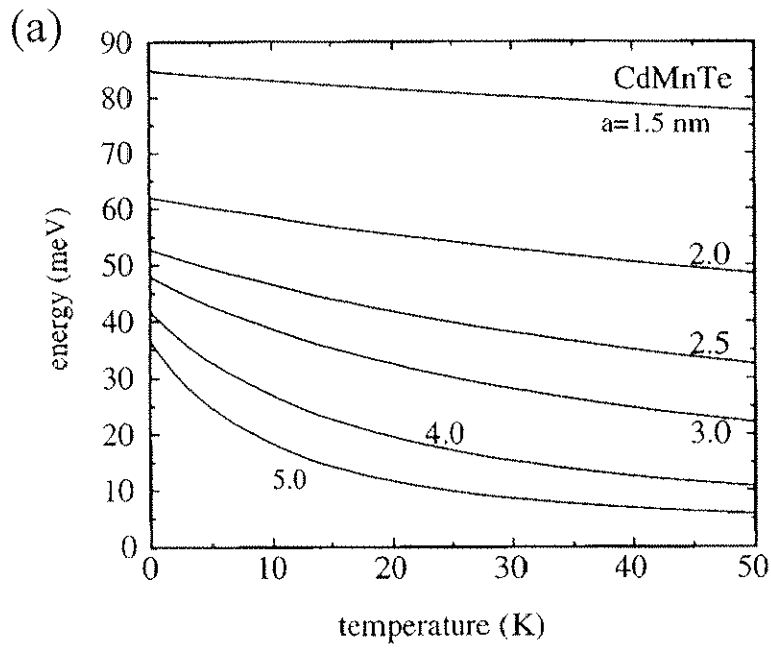


図 2.18: (a)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  量子ドットにおける磁気ポーラロンの形成エネルギーの計算結果 [5]、(b)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  微粒子の TEM 像 [8]、(c)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  微粒子におけるストークスシフトの磁場依存性 [8]