

第5章 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットの作製と光学特性

第4章ではCdTeの自己組織化ドットがZnTe上に形成されることを明らかにし、その光学特性では量子ドット中の励起子の0次元性が証明されたことを述べた。非磁性ではあるがこのCdTe自己組織化量子ドットの研究を行ったことにより、本研究の目的である $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットの作製と、その光学特性の研究が遂行できる可能性が示された。そこで実際にCdTeドットにMnをドーピングした $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットを作製し、その光学特性の研究を行ったのでその結果を本章で述べる。

本章では5.1節で $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの作製方法、AFM観察による試料の評価について述べた後、5.2節で発光測定および磁場下発光測定の結果について述べる。

5.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの作製

図4.1の格子定数とバンドギャップの関係を見て分かるように、CdTeにMnを混入させていくとバンドギャップは大きくなり、格子定数は小さくなる。ドットを構成する $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の格子定数が減少すると、ZnTeとの格子不整合も小さくなるため自己組織化ドットの形成にも影響を及ぼすと考えられる。しかし、本研究では20%以下の低Mn組成領域で自己組織化量子ドットを作製しており、その際の格子定数の変化は5.7～6.2%とそれほど大きくない。従って格子不整合による歪みの効果はCdTeの場合とほとんど同じであるため、CdTeドットと同じ成長機構でZnTe上に $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の自己組織化ドットが形成されるものと期待される。

5.1.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化ドットの成長

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットの作製はCdTeドットに少量のMnをドーピングする手順で行ったので、その作製方法は4.1.1節で述べたCdTeドットの作製法を基本的に踏襲している。すなわちGaAs(001)基板の上にZnTeを積層させ、その上に基板温度300°CでALEにより $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を積層した。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は3元系であるので、そのALE成長ではカチオンである(Cd+Mn)の分子線とアニオンであるTeの分子線を交互に照射することにより行った[64]。その際、照射するCdとTeはそれぞれ9 ML、16 MLとCdTeドットの場合と同じ分子線量に固定している。またカチオンの照射ではCdを9 ML照射している時間のうち、中間の3 ML分の間だけMnシャッターも開け、Mnドーピングを行っている。これは次節でも述べるように、Mnは成長表面での原子のマイグレーションを抑制してしまうが、部分的にドーピングすることにより少しでもCd原子のマイグレーションを促進させるために行っている。以上のようなCdとTeの分子線量とMnシャッターを開ける時間を一定に保ち、Mnのセル温度を650～710°Cの範囲で変化させることにより、Mnの組成を変化させた。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 成長中の RHEED パターンは (Cd + Mn) の照射中に $c(2 \times 2)$ 、Te 照射中に (2×1) であり、CdTe の場合と同じく ALE 1 サイクル当たり 0.5 ML の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ が成長していると考えられる。ALE サイクルを繰り返し ZnTe 上に $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を積層していくと、2 ML 付近でスポット的なパターンが出現し、3.5 ML 積層後には図 4.3 (e) とほぼ同じパターンが観測された。よって、ZnTe 上の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の成長は CdTe と同じ S-K モードであり、wetting layer は約 2 ML、そして 3.5 ML 積層後には自己組織化量子ドットが形成されていると考えられる。

5.1.2 AFM 観察による試料の評価

CdTe 量子ドットの AFM 観察では ZnTe 上に 3.5 ML の CdTe を積層したとき、最もサイズが均一で高密度な量子ドットが形成されていた (図 4.4)。よって $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の場合も積層膜厚を 3.5 ML と一定にして、Mn の組成だけを変化させた試料を作製し、試料表面の AFM 観察を行った。図 5.1 は異なる Mn 組成 (a) 3%、(b) 5.1%、(c) 17.5%、(d) 31% の試料表面の AFM 像である。5.2 節で述べるように、ここでの Mn 組成 x の見積もりは同一の Mn セル温度で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ SQW から行っている。図より Mn 組成が 3% (a) と 5.1% (b) の試料表面には、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の自己組織化ドットが高密度に形成されていることがわかる。図 (a) での平均のドットサイズは直径 23 nm、高さ 2 nm であり、ドット密度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と CdTe ドットとほぼ同じサイズと密度であった。Mn 組成が少し高い図 (b) では直径 20 nm、高さ 1.4 nm、ドット密度は $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ とサイズおよび密度とも若干減少する傾向が見られた。

Mn 組成を 17.5% まで増やした場合 (図 (c))、試料表面にドット構造は見られるがその密度は一桁ほど大幅に減少している。そして形成されたドットのサイズ分布も大きく、表面全体の平坦性がかなり失われつつあるという、図 (a),(b) と大きく異なる結果が得られた。更に Mn 組成を増加させ 31% まで達すると (図 (d))、ドット構造はすでに形成しておらず、数百ナノメートルサイズのテラス構造が形成されていた。このような大きなテラス構造は CdTe 上に成長した MnTe 表面でも観測されていることから [36]、Mn 組成が高くなると layer by layer の成長が成り立たず、このような 3 次元的な成長になってしまうと推測される。

以上のように自己組織化ドットの形成は Mn 組成に依存すると考えられるので、その Mn 組成依存性について詳細に調べた。図 5.2 は AFM 観察から得られた、ドット密度の Mn 組成依存性の結果をまとめたものである。10% 以下の低 Mn 組成領域では、組成の増加とともに若干密度が減少するものの、 10^{10} cm^{-2} 以上の高密度な $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットが形成されていた。しかし、Mn 組成が 10% をこえるとドット密度は一桁ほど急激に減少し、そして 17.5% 以上の Mn 組成領域ではドット構造が形成されていないという結果が得られた。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットの経時変化に関しては、ドット表面を室温で数週間放置してもサイズおよび密度の変化は見られなかった。よって、 CdTe ドットと同じく $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットにおいても、 CdSe ドットのようなライブニングプロセスは生じないと考えられる。一方、 ZnTe 上に $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を 1 ~ 2 ML だけ積層させた試料表面ではドット構造は観測されず、ドットが形成する低 Mn 組成領域では図 4.4 のような積層膜厚依存性が確認された。したがって、ドット形成前の 2 次元層の厚さは CdTe の場合と同じ 1.5 ~ 2 ML 程度であると考えられる。

ドット密度の Mn 依存性 (図 5.2) のメカニズムについては、図 5.3 のような CdTe と MnTe でのカチオンの付着係数の違いにより解釈することができる [39]。ALE により CdTe の成長を基板温度 300°C で行った場合、 CdTe の蒸気圧は高いため表面に付着した Cd 原子は再蒸

発することができる。よって、図 5.3(a) のように 1 ML 以上の過剰な Cd の分子線だけを照射している際、成長表面では Cd 原子の吸着と再蒸発が繰り返され、Cd 原子のマイグレーションが促進される。成長表面での原子のマイグレーションはドット形成に有利に働くことから [41]、このようなマイグレーションの促進により CdTe ドットが形成されやすい条件になっていると考えられる。

それに対し MnTe の ALE 成長では MnTe の蒸気圧が非常に低いため、成長表面に吸着した Mn 原子は再蒸発することができず、照射した全ての Mn 原子は成長表面に吸着してしまう。よって図 (b) のように過剰の Cd と少量の Mn の分子線を同時に照射した際、Cd 原子は (a) の場合と同じように再蒸発するが、付着した Mn 原子は再蒸発ができないため成長表面でのマイグレーションを抑制してしまう。そして照射する Mn 原子が多いほど成長表面で動き回れない Mn 原子の数が増えるため、マイグレーションが抑制される。したがってこの Mn によるマイグレーションの抑制が、Mn 組成を増加させた際ドット密度が減少する原因であると考えられる。

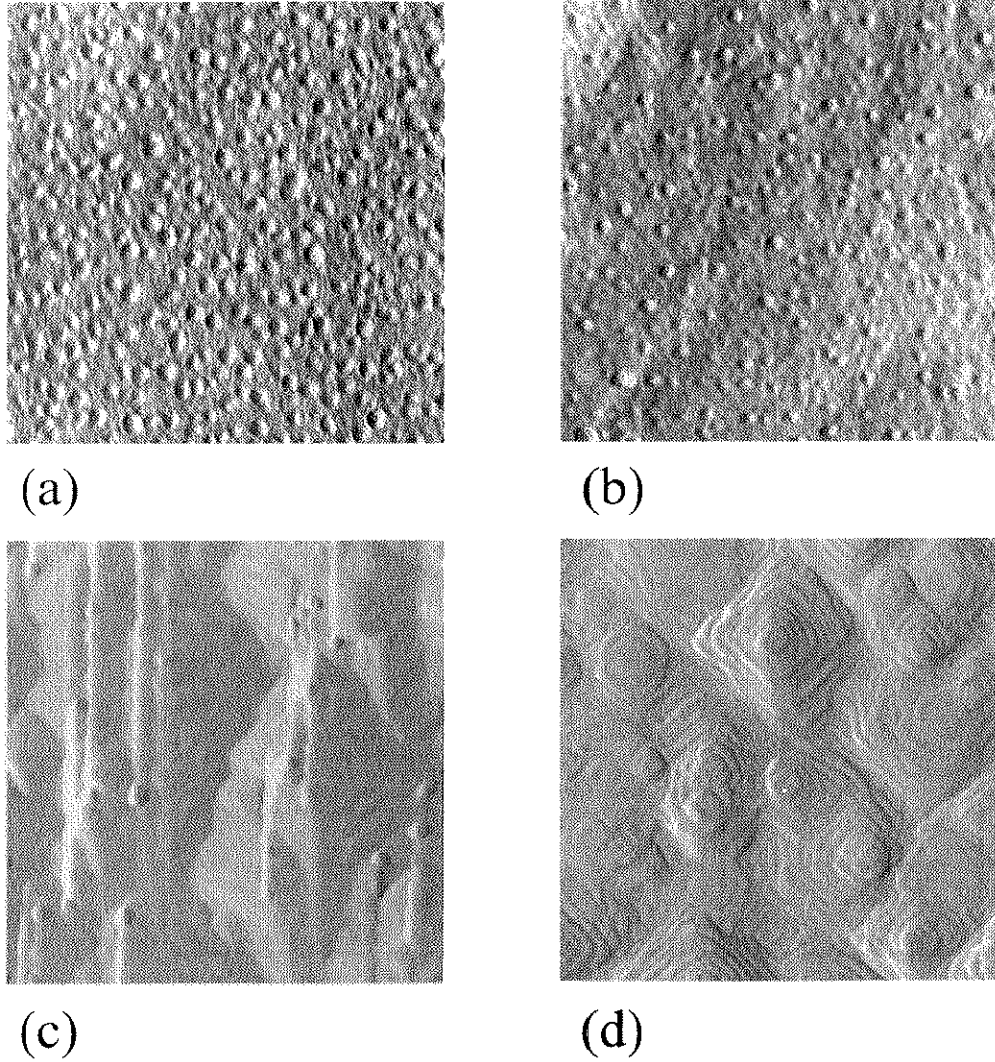


図 5.1: ZnTe 上に 3.5 ML の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を積層した試料表面の AFM 像。それぞれの試料での Mn 組成の見積もりは (a) 3%, (b) 5.1%, (c) 17.5%, (d) 31% となっている。スキャンサイズは (a),(b) で $500 \times 500 \text{ nm}$ 、(c),(d) で $1 \times 1 \mu\text{m}$ である。

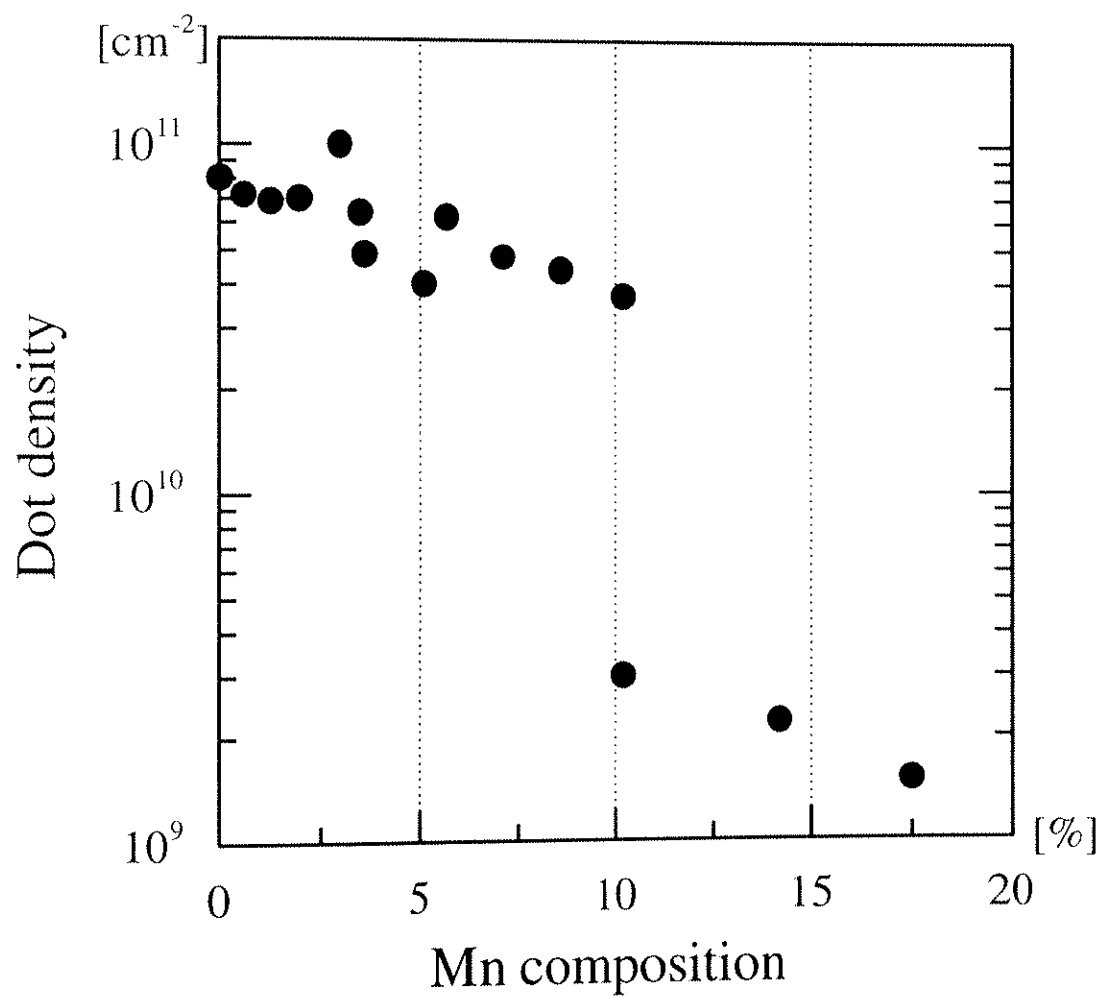
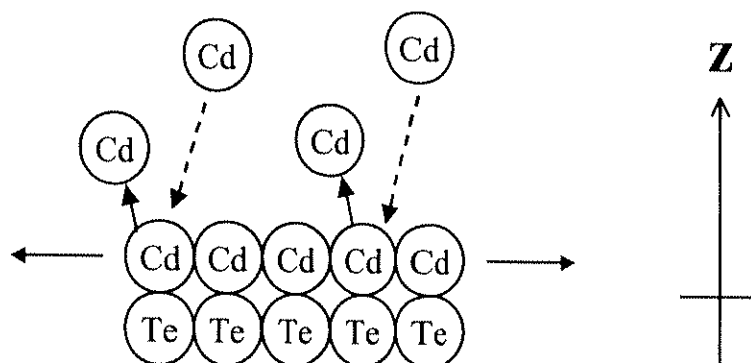


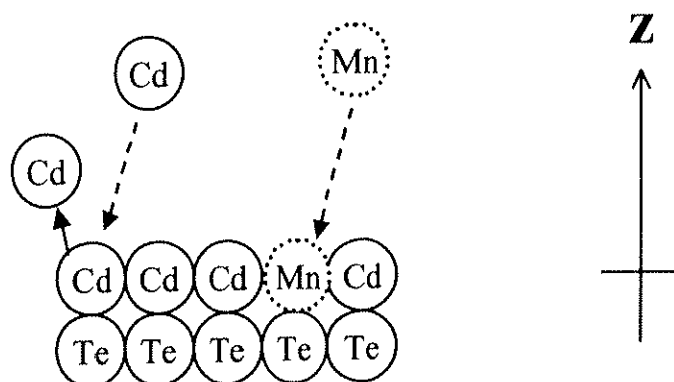
図 5.2: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットにおけるドット密度の Mn 組成依存性

(a) Exposure to only Cd flux



Enhanced migration of the surface atoms.

(b) Exposure to Cd + Mn fluxes



*Migration was reduced by Mn atoms
adsorbed to the surface.*

図 5.3: ALE サイクル中における Cd と Mn 原子の付着機構の違い

5.1.3 まとめ

以下、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化ドットの作製で得られた結果をまとめる。

- $x \leq 10\%$ の Mn 組成領域では、CdTe 量子ドットとほぼ同等のサイズおよび密度の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットが形成されることが明らかになった。
- Mn 組成が 10%以上になるとドット構造の密度が一桁ほど減少し、17.5%以上ではドット構造は観測されなかった。
- 更に Mn 組成を高くするとテラス構造が形成され、layer by layer の 2 次元的成長が成り立たない結果が得られた。
- wetting layer の厚さは CdTe の場合とほぼ同じで、1~2 ML 程度である。

5.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの光学特性

本節では $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットの光学特性について述べる。まずはじめに、測定に用いた試料の詳細なパラメーターを表 5.1 と表 5.2 に示した。表 5.1 中の試料 $A - D$ では 3.5 ML、試料 $A' - D'$ では 2 ML の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を ZnTe 上に積層し、その上に 30 ~ 60 nm 程度の ZnTe キャップ層を積層した試料である。前節の AFM 観察の結果より、このような低 Mn 組成領域における ZnTe 上の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の成長は、CdTe の場合と同じであるという結果が得られた。よって図 4.10 で示したように、試料 $A' - D'$ は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸の試料であり、試料 $A - D$ は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットが ZnTe 中に埋め込まれた試料と見なすことができる。

表を見て分かるように同じアルファベット記号の試料、たとえば B と B' は同じ Mn のセル温度で作製したことを意味している。すなわち同じアルファベット記号の試料は全く同じ条件で成長しており、積層膜厚だけ異なった試料であると思なすことができる。表中の Mn 組成 x の見積もりについては次節で詳細に述べるが、同じ条件で作製した試料は同じ Mn 組成であると思なし、単一量子井戸試料の PL ピークエネルギーがら見積もっている。

以後、表 5.1 の試料をシリーズ 1 の試料と呼ぶことにする。シリーズ 1 の試料は近い時期に作製しているが、作製した順番は試料 A から D 、 A' から D' といったように Mn のセル温度が増える順番ではなかった。これに対し、表 5.2 で示した試料をシリーズ 2 と呼ぶ。シリーズ 2 では 試料 $A2$ から $J2$ の順番で Mn のセル温度を上げていき、作製した試料である。そしてシリーズ 1 と同じように、試料 $A2' - J2'$ という単一量子井戸も全く同じ条件で連続的に作製し、それらから Mn 組成 x を見積もっている。基本的にシリーズ 1 と 2 の試料で違いはないが、今後議論する Mn 組成依存性については連続的かつ細かく Mn 組成を変化させたシリーズ 2 での結果を主に述べる。

これらの試料の光学特性を調べるために、本研究では低温での発光測定および発光スペクトルの励起強度依存性 (5.2.1 節)、発光スペクトルの温度依存性 (5.2.2 節)、磁場下での発光スペクトル測定 (5.2.3 節)、発光スペクトルの円偏光依存性 (5.2.4 節)、時間分解発光測定、顕微分光測定 (5.2.5 節) を行ったので、その結果を次節以降で述べる。

また各節では CdTe の場合と同じく、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の量子ドット試料と単一量子井戸試料の光学特性を比較しつつ、量子ドット特有の効果について述べていく。

表 5.1: シリーズ1で作製した試料のパラメーター

Sample	Temp. of Mn cell	x	Deposition thickness
<i>A</i>	—	0% (CdTe)	3.5 ML
<i>B</i>	670 °C	2%	3.5 ML
<i>C</i>	680 °C	3%	3.5 ML
<i>D</i>	690 °C	3.6%	3.5 ML
<i>A'</i>	—	0% (CdTe)	2 ML
<i>B'</i>	670 °C	2%	2 ML
<i>C'</i>	680 °C	3%	2 ML
<i>D'</i>	690 °C	3.6%	2 ML

表 5.2: シリーズ2で作製した試料のパラメーター（アポス トロフィー付きの試料は 2 ML、付いていない試料は 3.5 ML の積層膜厚となっている。）

Sample	Mn cell	x	Sample	Mn cell	x
<i>A2</i> 、 <i>A2'</i>	—	0% (CdTe)	<i>F2</i> 、 <i>F2'</i>	690 °C	4.5%
<i>B2</i> 、 <i>B2'</i>	650 °C	0.6%	<i>G2</i>	695 °C	5.7%
<i>C2</i> 、 <i>C2'</i>	670 °C	1.3%	<i>H2</i> 、 <i>H2'</i>	700 °C	7.1%
<i>D2</i> 、 <i>D2'</i>	680 °C	2.5%	<i>I2</i>	705 °C	8.6%
<i>E2</i>	685 °C	3.5%	<i>J2</i> 、 <i>J2'</i>	710 °C	10.2%

5.2.1 発光測定

低温での発光スペクトル測定は、励起光として Ar^+ レーザーの 488 nm を用いて温度 2.2 K で行った。またその際の励起強度は約 $4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ と、極力弱くした。図 5.4 にシリーズ 1 で作製した、Mn 組成の異なる量子ドット試料 $A-D$ と単一量子井戸試料 $A'-D'$ からの発光スペクトルを示した。ここで単一量子井戸試料 $B'-D'$ の Mn 組成 x は、井戸幅 2 ML の量子井戸ポテンシャルでの電子・正孔の量子準位を計算し、それから求めた帯間遷移エネルギーが観測された PL のエネルギー (より正確に言えば CdTe/ZnTe 単一量子井戸試料 A' からのエネルギーシフト) と一致する様に、Mn 組成を決定した。

一方、量子ドット試料 $B-D$ の Mn 組成は同一成長条件で作製した試料 $B'-D'$ の Mn 組成と等しいとみなし決定している。このような方法で Mn 組成を決定しているため、表 5.1 で同一 Mn セル温度で作製した量子ドット試料と、単一量子井戸試料の Mn 組成が全く同じ値となっている。またシリーズ 2 の量子ドット試料 $B2-J2$ の Mn 組成も、試料 $B2'-J2'$ という同一条件で作製した単一量子井戸試料から見積もっている。実際に成長層に取り込まれる Mn の量は、2 ML までの層状成長の場合と、それを越えた島状成長の場合では異なる可能性があげられる。よって、同一条件で作製した量子ドットと単一量子井戸の Mn 組成の間には若干の差があると考えられるが、それ以上正確な Mn 組成の決定手段を有していないため、上記のような方法を用いているというのが実状である。但し、次節以降で述べるように量子ドット試料からの発光ピークエネルギー及び、磁場下発光測定での巨大ゼーマンシフト量は、見積もった Mn 組成から計算される値とおおよそ一致している。従って同一条件で作製した量子ドットと単一量子井戸試料の Mn 組成は、それほどかけ離れた値ではないと考えられる。

図 5.4 より Mn 組成が増加するにつれ、量子ドット及び単一量子井戸試料の発光ピークエネルギーが高エネルギー側へシフトしていることがわかる。4.2 節で述べたように、 CdTe 量子ドット (試料 A) からの発光は 0 次元的性質を有する励起子発光であったため、Mn 組成とともに系統的にシフトしている試料 $B-D$ からの発光も $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットからの励起子発光と同定される。ここで注目すべきことは、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 B, C, D) からの発光スペクトルは 2 つの発光線からなるダブルピーク構造をしている点である。このようなダブルピーク構造は CdTe 量子ドット (試料 A) および、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 $A'-D'$) では観測されないことから、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットに固有の現象であると考えられる。

このようなダブルピークの振る舞いについて調べるため、シリーズ 2 で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料においても発光測定を行ったので、その結果を図 5.5 に示す。図では単一量子井戸試料のスペクトルは省略し、量子ドット試料の結果のみプロットしている。シリーズ 1 の試料と同じように、 CdTe 量子ドット (試料 $A2$) の発光スペクトルは一つのピークであ

るのに対し、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 B2 - J2) のスペクトルはダブルピーク構造であることがわかる。図中にはプロットしていないが単一量子井戸 (試料 A2' - J2') の発光スペクトルもシリーズ1の結果と同じ一つのピークであったことから、Mnを含む量子ドットでのダブルピーク構造の出現は再現性のある現象であることが明らかになった。

これらのスペクトル構造を詳細に見ると、Mn 組成が低い試料 B2, C2 ではダブルピーク構造であるが高エネルギー側のピークと低エネルギー側のピーク (以降、それぞれのピークを P_H 、 P_L と略す) が重なったスペクトルとなっている。それ以上の Mn 組成になると両者のピークが明確に分離していくが、Mn 8.6% (I2), 10.2% (J2) まで組成が高くなると P_L ピークの強度が減少していることがわかる。

2つのピーク構造が観測された全ての試料においてガウス関数を用いた fitting によるピーク分離を行い、 P_H ピークと P_L ピークのそれぞれのピークエネルギー E_H , E_L を求めた。図 5.4、5.5 中の点線はピーク分離した結果を示している。ここで両者のピークエネルギーの差を $\Delta E_{\text{split}} (= E_H - E_L)$ と定義し、 ΔE_{split} の Mn 組成依存性を図 5.6 にプロットした。図 5.6 には比較のため、AFM 観察から得られたドット密度の Mn 組成依存性 (図 5.2) もプロットしてある。まず ΔE_{split} の Mn 組成依存性 (b) を見て分かるように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットに特有のダブルピーク構造は Mn 組成が 0.6% から 10.2% の試料では観測されたが、10.2% 以上の試料では観測されなかった。このダブルピーク構造が観測された Mn 組成領域は、図 (a) で量子ドットが高密度に形成されている領域とよく対応していることが分かる。したがって、この結果は ZnTe 中に高密度の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットが存在するときのみダブルピーク構造が出現することを示しており、ダブルピーク構造が $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットに固有の効果であることを裏付ける結果と考えられる。

ΔE_{split} の Mn 組成依存性をみると、0 ~ 7.6% の領域で ΔE_{split} は 20 から 26 meV まで増加することが明らかになった。このような ΔE_{split} の変化からは、Mn に起因する何らかの効果が P_H と P_L ピークのエネルギー差に関与していることが示唆される。また、図 (a) ではドット密度は 10% を境に急激に減少しているように見えるが、実際には 8% 付近からドット密度は減少しはじめていると考えられる。したがって、Mn 組成 8% 以上でドット密度が減少したため、 P_L ピークの強度が減少し、そして見かけ上 ΔE_{split} が減少した可能性が考えられる。

次に各試料において発光スペクトルの励起強度依存性の測定を行ったので、その典型的な結果のみ以下に述べる。図 5.7 は 5.5 K で測定した励起強度依存性の結果であり、図 (a) は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D)、図 (b) は単一量子井戸 (試料 D')、そして図 (c) は CdTe 量子ドット (試料 A) での結果である。励起強度 P が $\sim 1 \text{ mW/cm}^2$ と最も弱いとき、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの発光スペクトルは図 5.4 の結果と同じダブルピーク構造である。そこから励起強度を増加させていくと、最初はあまりスペクトル構造に変化は見られないが、 P が 200 mW/cm^2 を越えたあたりから P_H ピークの発光強度の増大が P_L を凌駕し、 P が最大値 6 W/cm^2 に達するとほとんど一つの発光線のように見える結果が得られた。このよう

な結果は他の全ての $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料でも得られたことから、特有のダブルピーク構造は低励起強度で測定を行うことにより明瞭に観測されることが明らかになった。よって次節以降で述べる発光スペクトルの温度依存性、磁場下発光測定といった実験は全て極力励起強度を弱くして行っている。

一方、図 (b), (c) を見て分かるように単一量子井戸および CdTe 量子ドットでは、励起強度を変化させても発光スペクトルはほとんど変化していないことがわかる。このような結果も全ての単一量子井戸試料、 CdTe 量子ドット試料で得られた。また、 CdTe 量子ドットの発光強度は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットより二桁ほど強いので、励起強度を 0.01 mW/cm^2 まで弱くして測定を行ったが、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットのようなダブルピーク構造は観測されなかった。

最後にこれまでの試料とは逆に、磁性イオンである Mn が下地とキャップ層にのみ含まれる試料を作製し発光測定を行ったので、その結果を図 5.8 で紹介しておく。試料は図中の模式図で示したような $x = 3.1\%$ の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 上に作製した CdTe 量子ドットである。図 (a) の AFM 像から $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 上に CdTe 自己組織化量子ドットが形成されていることが確認される。但し、ドットのサイズは直径が約 30 nm 、高さが 3.5 nm と ZnTe 上の CdTe ドットより若干サイズが大きくなっている。このようなドット上に同 Mn 組成の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ キャップ層を積層し、 5.5 K で発光測定を行った結果が図 (b) である。図から $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中の CdTe 量子ドットからの発光スペクトルは、一つのピーク構造から成っていることがわかる。この結果から先程まで述べたダブルピーク構造は、磁性イオンが量子ドット中に存在するときのみ観測されることが明らかになった。したがってダブルピーク構造の起源には、下地層と量子ドットとの界面による効果は関与しておらず、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の低次元化による効果が関与していると言える。

以下、発光スペクトル測定で得られた結果をまとめる。

- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットからの発光は、2つのピークから成るスペクトル構造であった。このようなダブルピーク構造は CdTe 量子ドット、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸では観測されないことから、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットに特有の効果であることが明らかになった。
- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでのダブルピーク構造は $0.6\% \leq x \leq 10.2\%$ の Mn 組成域で観測された。そして、この Mn 組成域は AFM 観察で量子ドットが高密度に形成されていた領域と一致することが明らかになった。
- ダブルピーク構造における両者のピークエネルギーの差 (ΔE_{split}) は Mn 組成に依存し、 $20 \sim 26 \text{ meV}$ の間で変化した。

- ダブルピーク構造は弱い励起強度で明瞭に観測され、強い励起強度では P_H のピークが支配的なスペクトル構造になる結果が得られた。
- Mn イオンが量子ドット内に存在するときのみ、ダブルピーク構造が観測されることが明らかになった。

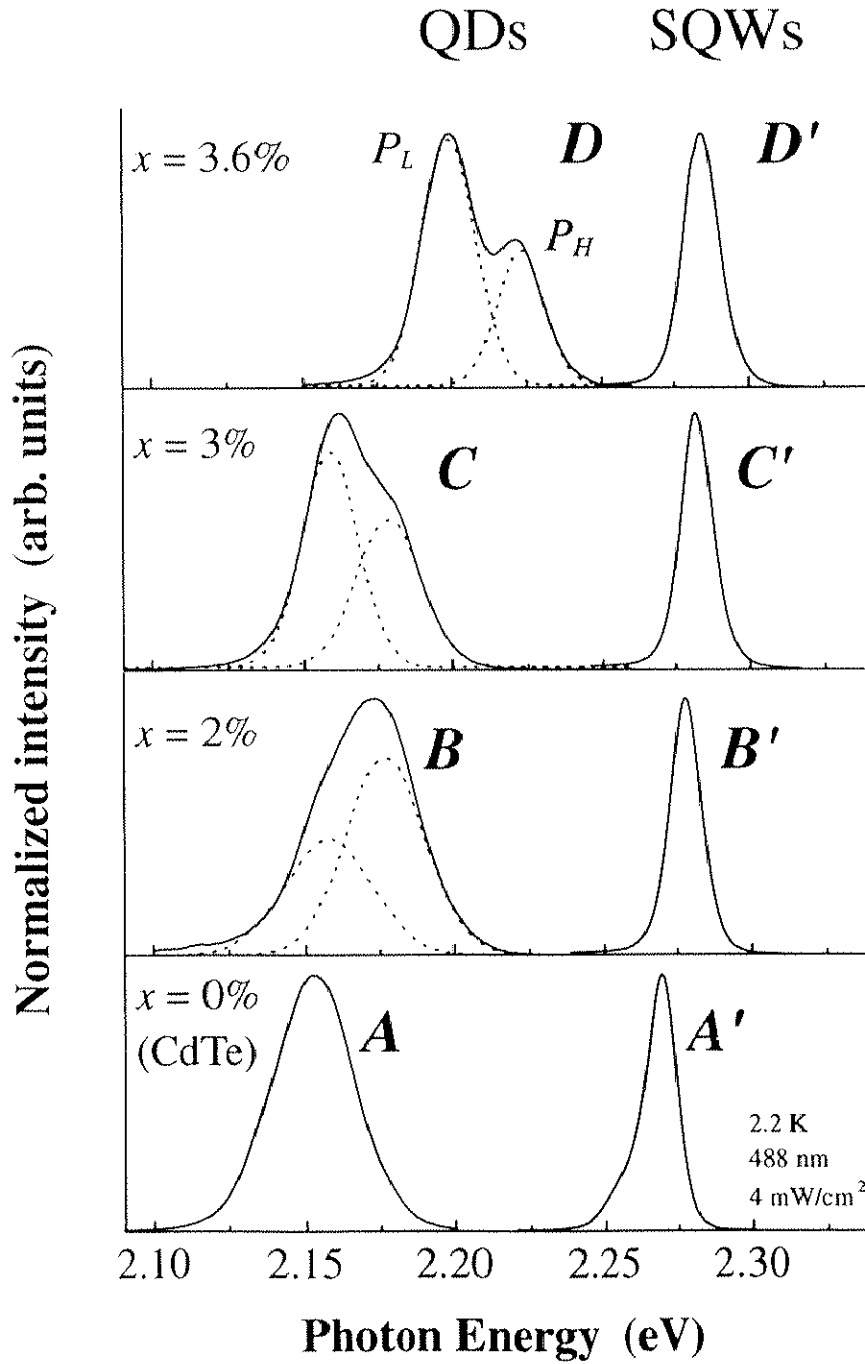


図 5.4: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs 試料 ($A - D$) および 井戸幅 2 ML の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ SQW 試料 ($A' - D'$) からの発光スペクトル。試料は全て シリーズ 1 で作製したものである。

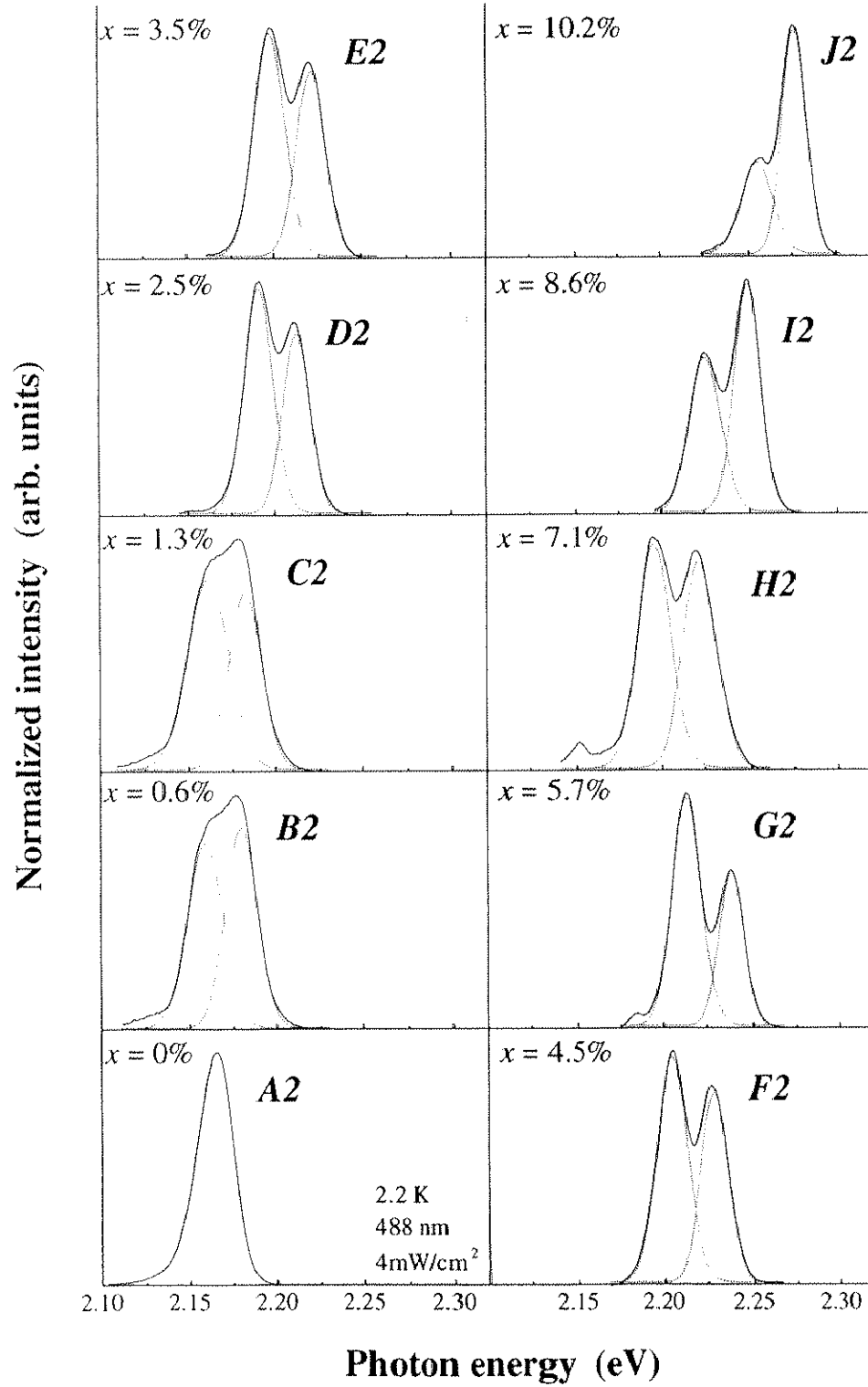


図 5.5: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs 試料 (A2 – J2) からの発光スペクトル。試料は全てシリーズ 2 で連続的に作製したものである。

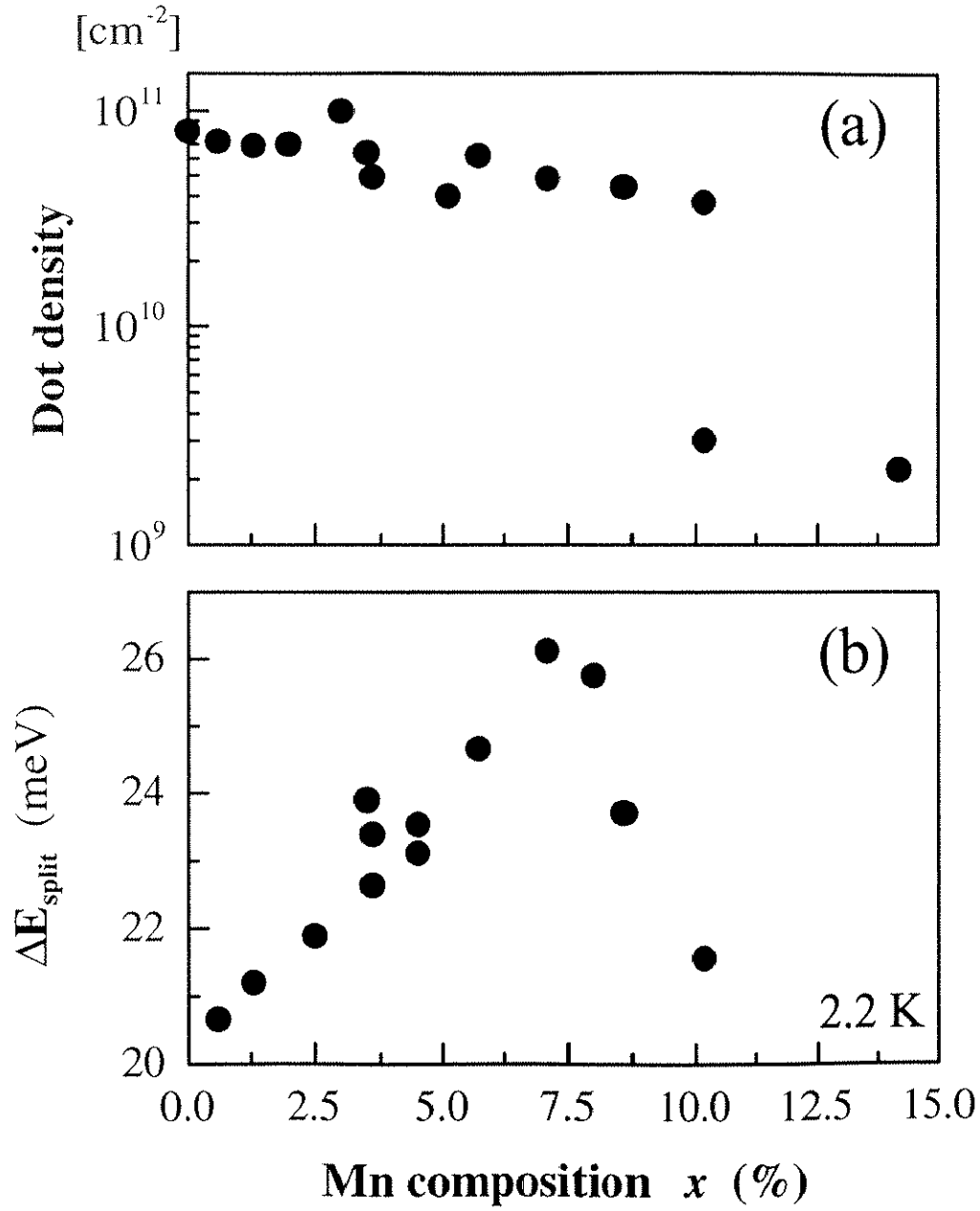


図 5.6: (a) ドット密度、および (b) ΔE_{split} ($= E_{\text{H}} - E_{\text{L}}$) の Mn 組成依存性

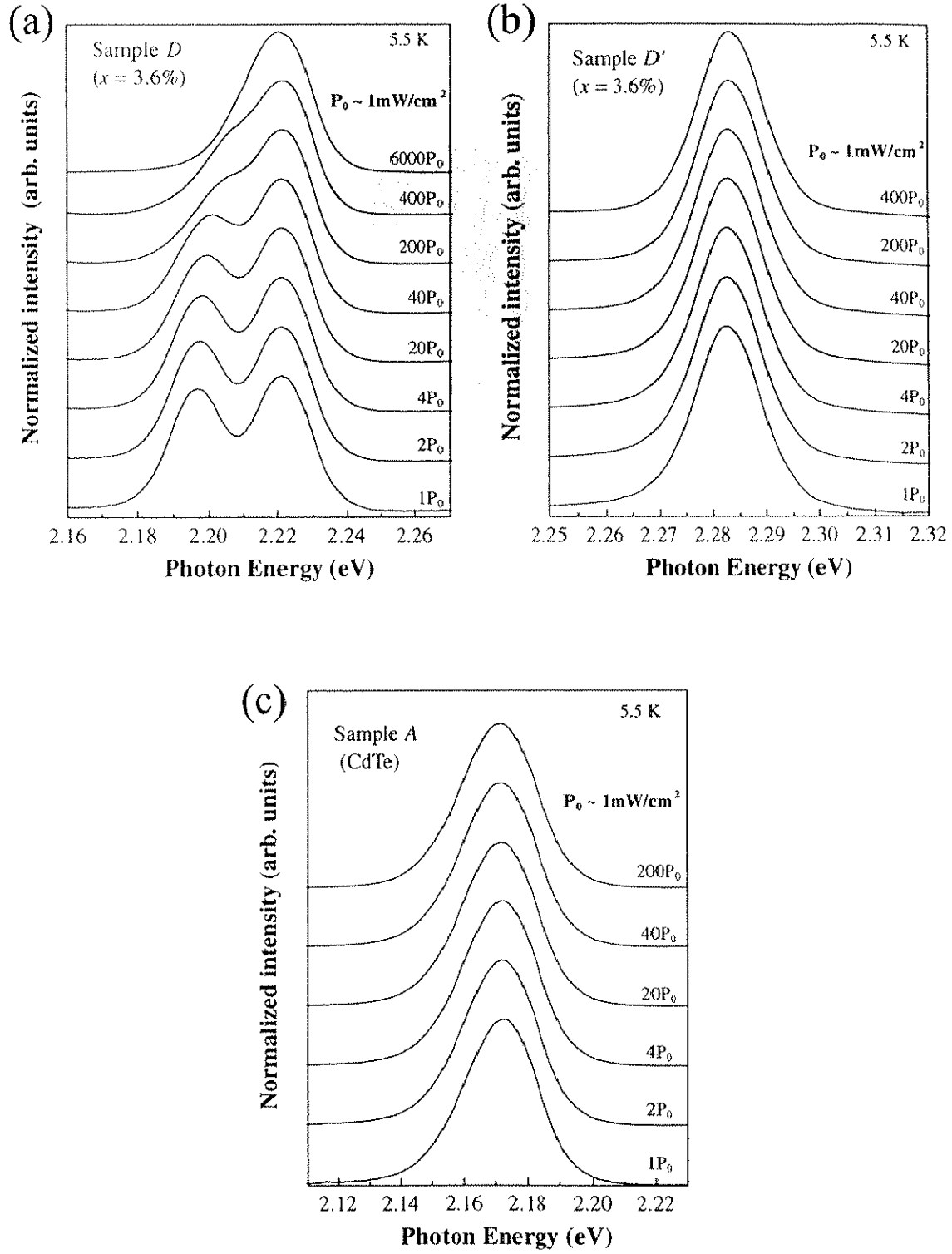
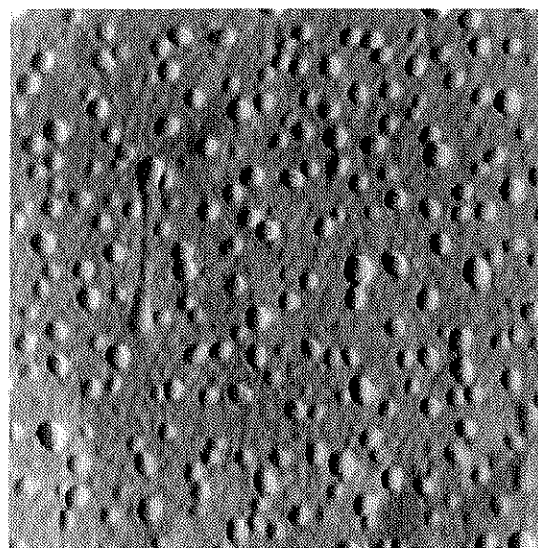
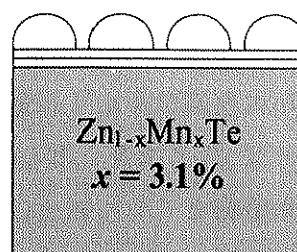


図 5.7: 発光スペクトルの励起強度依存性。(a) 試料 D 、(b) 試料 D' 、(c) 試料 A

(a) AFM image



500 × 500 nm



(b) PL spectra

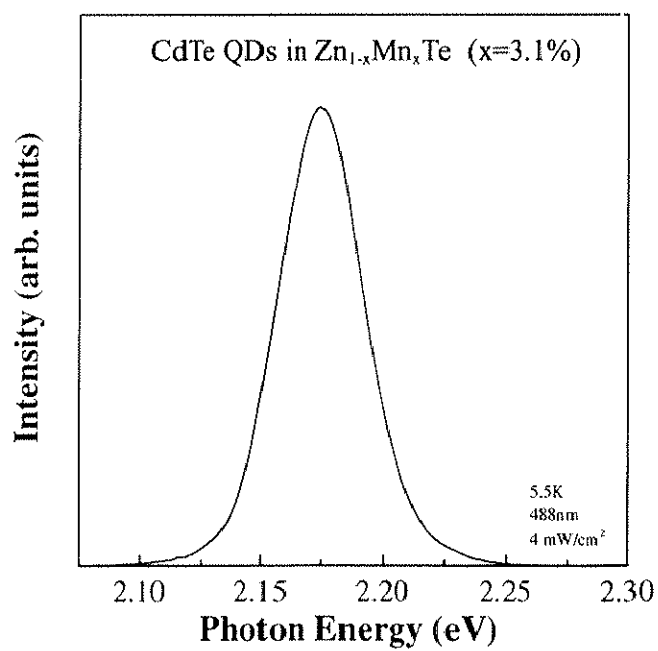


図 5.8: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 3.1\%$) 上に作製した CdTe 量子ドットの (a) AFM 像、および (b) 発光スペクトル。

5.2.2 発光スペクトルの温度依存性

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットで観測されたダブルピーク構造の振る舞いを詳細に調べるため、発光スペクトルの温度依存性の測定を行った。以下に代表的な結果として、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D , $x = 3.6\%$) と単一量子井戸 (試料 D' , $x = 3.6\%$) の結果を比較しつつ、その結果を述べる。

図 5.9 は (a) 試料 D と (b) 試料 D' の各温度における発光スペクトルを示したものである。測定の際の励起強度は量子ドットで 20 mW/cm^2 、単一量子井戸で 28 mW/cm^2 程度と、弱い励起強度で測定を行っている。2 K での $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの発光スペクトルは図 5.4 と同じダブルピーク構造を示しており、その強度比は P_H ピークより P_L ピークの発光強度が強いスペクトルとなっている。そして温度を上昇させるとスペクトル構造は大きく変化していることがわかる。特に P_L ピークの発光強度が急激に減少し、20 K 付近までにほぼ消失してしまうという特異な振る舞いが観測された。一方、単一量子井戸では温度の上昇とともに発光強度が徐々に減少するという、量子ドットの P_H ピークとよく似た振る舞いをしていた。

次にガウス関数によるフィッティングを各温度のスペクトルで行い、求めたピークエネルギーを温度に対しプロットした (図 5.10)。量子ドットでは2つのガウス関数によるフィッティングでピーク分離を行い、 P_H 、 P_L それぞれのピークエネルギーを求めている。図 (a) より量子ドットの P_L ピークエネルギーは、2 ~ 15 K で高エネルギー側へ 13 meV ほどシフトしており、その後 20 K までほぼ一定の値であることがわかる。このように P_L ピークのエネルギーは低温側で大きな温度依存性を示すのに対し、 P_H ピークのエネルギーは温度に対しほとんど変化せず、両者のピークで異なる振る舞いが観測された。また、図 (b) より単一量子井戸の発光ピークエネルギーは温度に対しほとんど変化せず、量子ドットの P_H ピークとよく似た振る舞いであった。

ここで量子ドットで行ったピーク分離の誤差について述べておく。図 5.11 は試料 D の 9 K での発光スペクトルを、ガウス関数によりフィッティングした結果である。2つのガウス関数を用いてピーク分離を行う際、パラメータとしては P_L ピークのピーク位置 E_L 、半値幅 W_L 、強度 I_L と P_H ピークの E_H , W_H , I_H の6つがある。図 (a) の結果は全てのパラメータを変化させてフィッティングした結果であり、実験とフィッティングの結果はよい一致をしていることが分かる。図 5.10 (a) のピークエネルギーのプロットは、このように全てのパラメータを変化させ、各温度でフィッティングを行った結果である。しかしこのフィッティングでは変化するパラメータが多いため、 E_H , W_H , W_L が温度に対し依存性がない場合をそれぞれ仮定し、それらを 2 K でのフィッティング結果の値で固定して各温度でのフィッティングを行った。このような場合も実験とフィッティングの結果はおおよそ一致していたため、図 5.10 (a) 中でのエラーバーはこれらの結果からプロットしている。

しかしながら E_L に温度依存性がなく、温度を上昇させても 2 K での値から変化しないと仮定した場合、その他のパラメータを全て変化させても図 (b) のように実験結果とフィッティングは一致しなかった。よって図 5.10 (a) のような P_L ピークの発光エネルギー E_L が温度上昇に伴い高エネルギー側へシフトすることは、確かな結果であると考えられる。

次に Mn 組成の異なる $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料 ($D2: x = 2.5\%$, $E2: x = 3.5\%$, $F2: x = 4.5\%$) の発光スペクトルの温度依存性の結果を図 5.12 に示した。図を見て分かるように温度が上昇するにつれて、各試料における P_L ピークの発光強度は急激に減少し、約 20 K 付近までにはほぼ消失するという、試料 D と同じ結果が得られている。このような P_L ピークの発光強度の変化はダブルピーク構造を示す全ての試料で観測された。

図 5.13 は試料 $D2$, $E2$, $F2$ での発光ピークエネルギーの温度依存性を同時にプロットしたものである。図 (a) から各試料での P_H , P_L ピークの振る舞いも試料 D での結果とよく似ており、 P_H ピークのエネルギーは温度に対してそれほど依存性がないのに対し、 P_L ピークのエネルギーは大きな温度依存性を持つことがわかる。図 (b) は P_H と P_L ピークのエネルギー差 $\Delta E_{\text{split}} (= E_H - E_L)$ を温度に対しプロットしたものである。2 K では Mn 組成の高い試料ほど ΔE_{split} の値が大きく、そして 10 K 付近まで ΔE_{split} は大きく減少するもののその関係が成り立っていることがわかる。それ以上の温度では各試料の ΔE_{split} は温度、Mn 組成にもあまり依存性がないように見え、両者のピーク間には 5 ~ 10 meV 程度のエネルギー差が残る結果となっている。

以下、発光スペクトルの温度依存性の測定で得られた結果をまとめる。

- 温度上昇に伴い、 P_H ピークの発光強度は徐々に減少するのに対し、 P_L ピークの発光強度は急激に減少し、約 20 K 付近までに消失してしまうという特異な振る舞いが観測された。
- P_L ピークのピークエネルギーは、15 K 付近までに約 13 meV も高エネルギー側へシフトするという、大きな温度依存性を示した。それに対し、 P_H ピークのピークエネルギーは温度にあまり依存しなかった。
- 温度が上昇すると P_H と P_L ピークの間隔は狭くなるがゼロにはならず、15 K 付近でも約 10 meV 程度のエネルギー差が両者のピーク間に存在する結果が得られた。

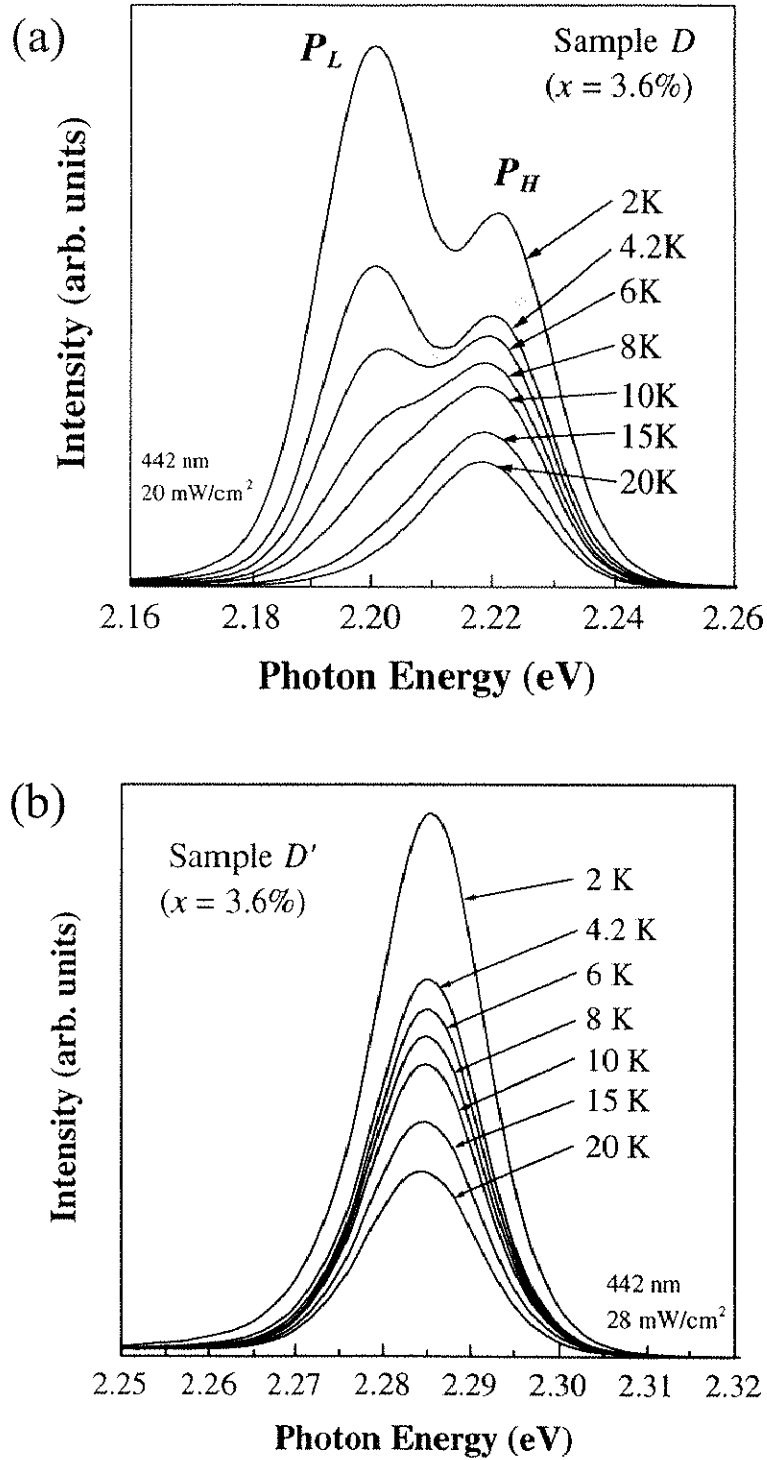


図 5.9: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D) と (b) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 D') の発光スペクトルの温度依存性

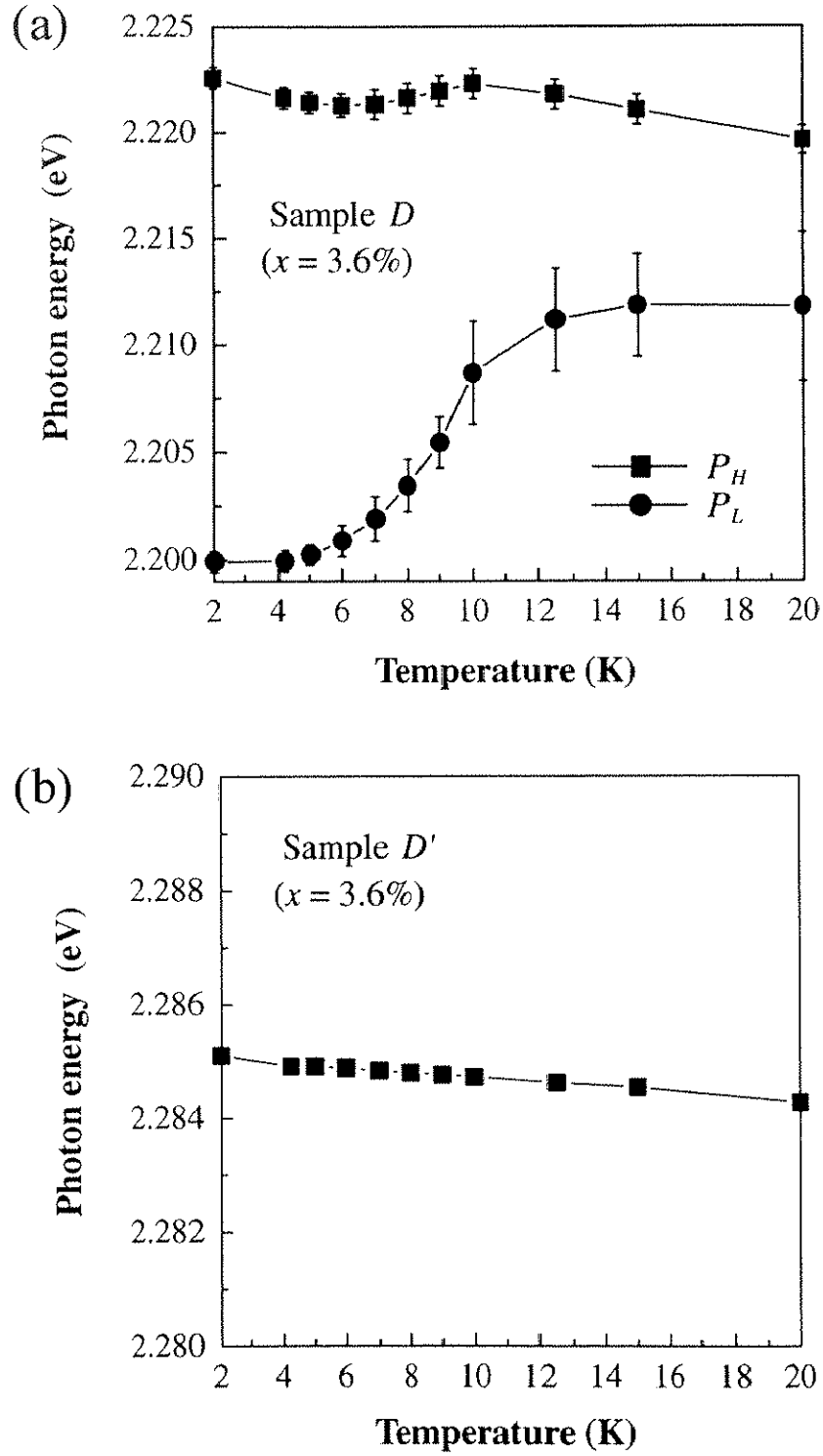


図 5.10: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 *D*) と (b) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 *D'*) の発光ピークエネルギーの温度依存性

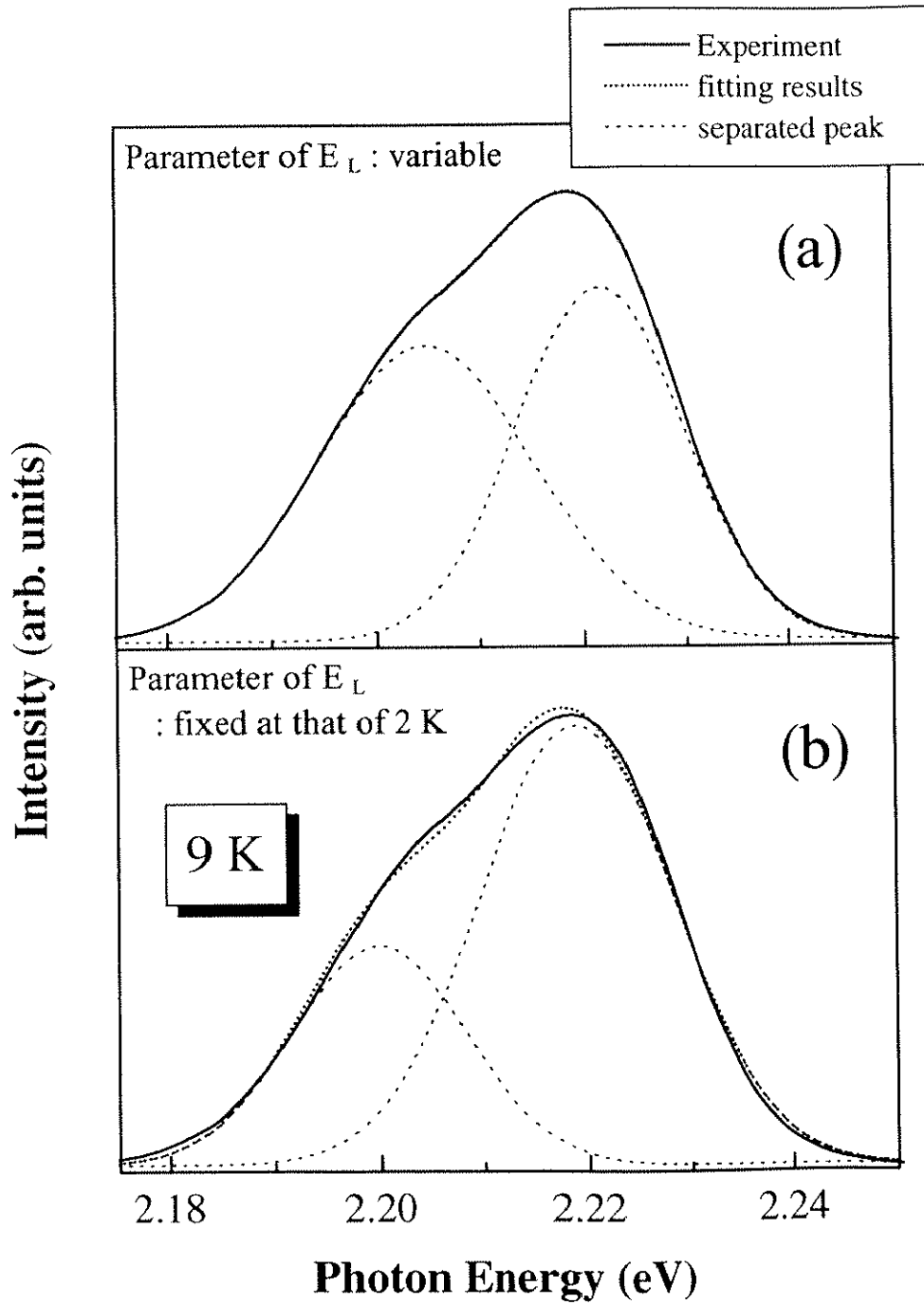


図 5.11: 試料 D、9 K の発光スペクトルをガウス関数によりピーク分離した結果。各温度での低エネルギー側のピークのエネルギー (E_L) を、(a) 固定せず fitting した場合、(b) 2 K でのピークエネルギーに固定して fitting した場合。

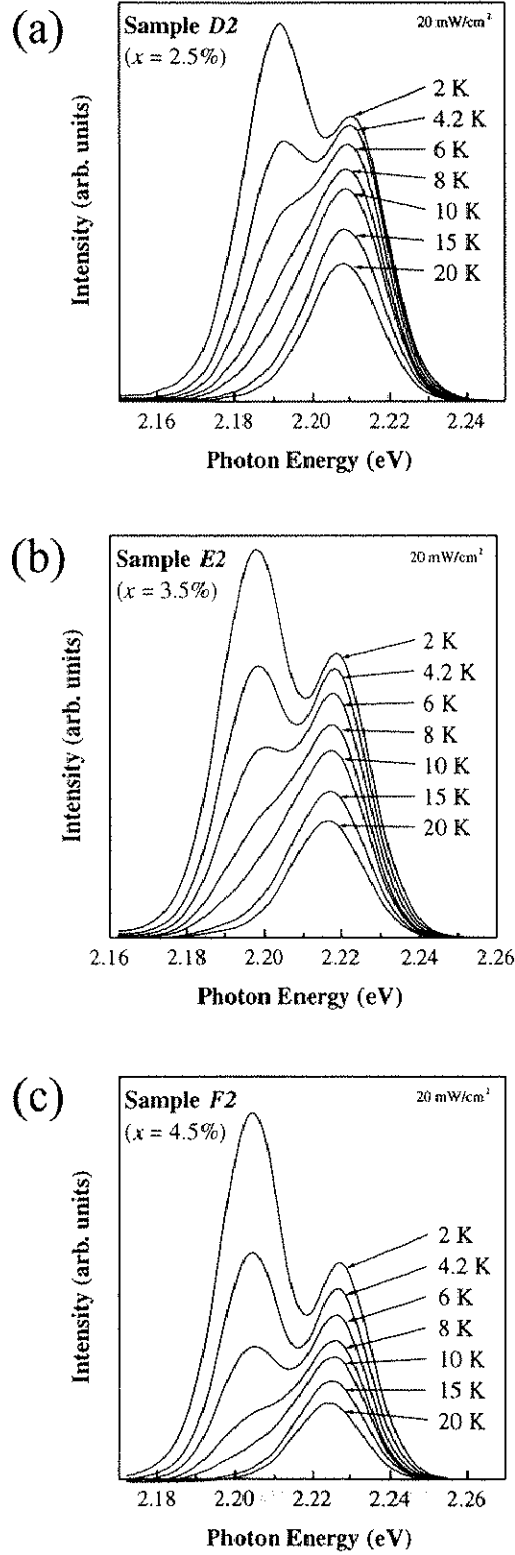


図 5.12: Mn 組成の異なる $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (a) 試料 D2 : $x = 2.5\%$, (b) E2 : $x = 3.5\%$, (c) F2 : $x = 4.5\%$ の発光スペクトルの温度依存性

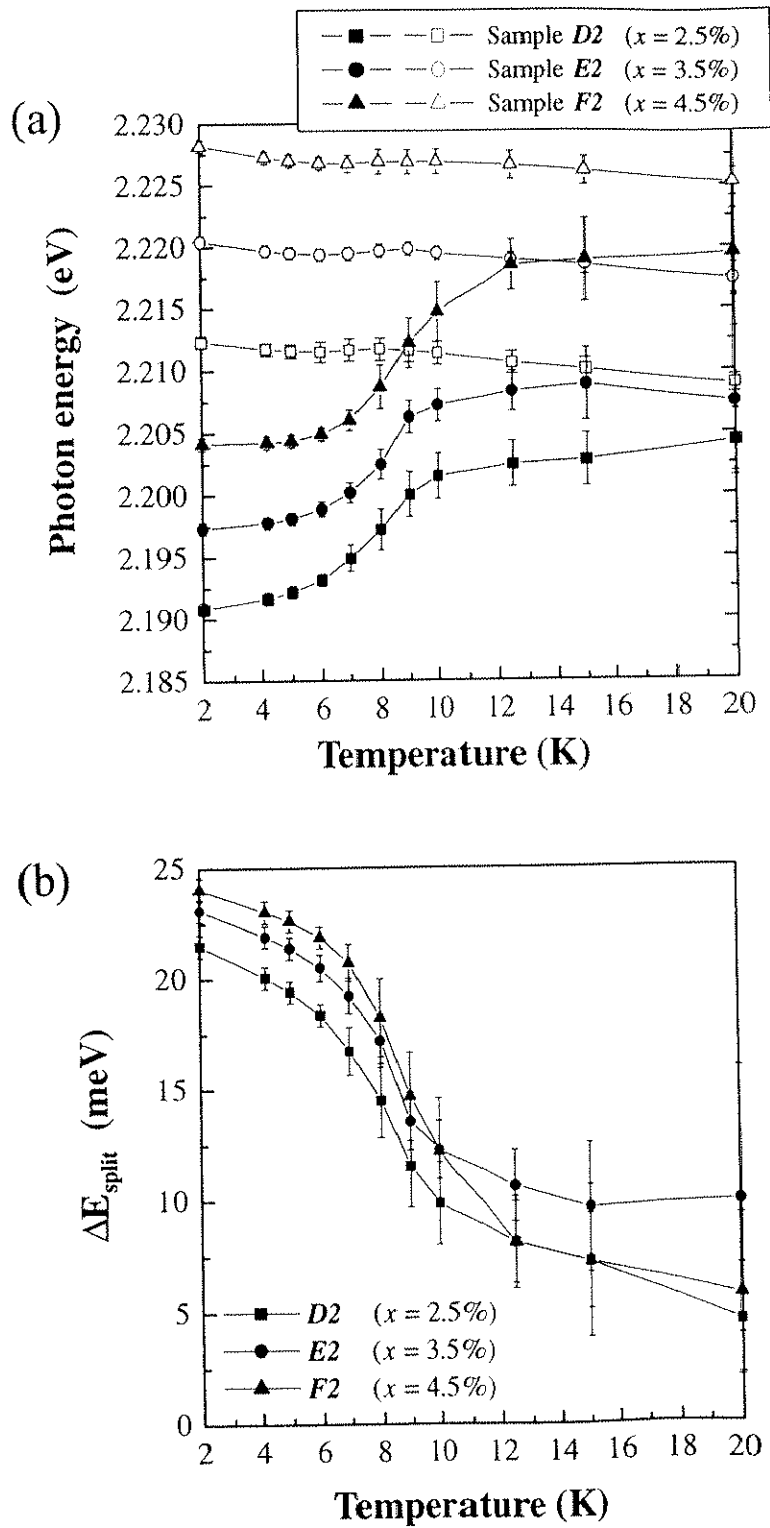


図 5.13: (a) Mn 組成の異なる $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D2, E2, F2) における (a) 発光ピークエネルギー、(b) ΔE_{split} ($= E_{\text{H}} - E_{\text{L}}$) の温度依存性

5.2.3 磁場下発光測定

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット および単一量子井戸試料の両方において、磁場中での発光測定を行った。磁場 B は試料の成長方向 z にたいし平行 ($B \parallel z$) に印加し、円偏光板をいれずに発光を測定している。以下、主に $x = 3.6\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料 D と単一量子井戸試料 D' の結果を比較しつつ、量子ドットで観測された特徴的な振る舞いについて述べる。

図 5.14 は 4.2 K で磁場を 10 T まで印加した際の、(a) 試料 D 、(b) 試料 D' の発光スペクトルの磁場依存性を示したものである。図 (a) より量子ドットで観測されている P_H 、 P_L の両方のピークエネルギーは、磁場の印加とともに巨大ゼーマン分裂のため低エネルギー側へシフトしていることがわかる。また、磁場とともに両者の発光強度は増大していくが、5 T 以上では P_H ピークより P_L ピークの強度の方が相対的に強くなり、10 T でのスペクトルは P_L ピークが支配的なものとなっている。一方、単一量子井戸 (b) においても巨大ゼーマン分裂によるピークエネルギーの低エネルギー側へのシフトと、磁場の増加に伴う発光強度の増大が観測されている。

温度依存性の場合と同じように、ガウス関数によるフィッティングを各磁場でのスペクトルで行い、得られたピークエネルギーの磁場依存性を図 5.15 にプロットした。まず量子ドットでの結果 (a) を見みると、高エネルギー側の P_H ピークは 10 T までに約 22 meV のゼーマンシフトしているが、低エネルギー側の P_L ピークでは 10 meV と P_H ピークよりゼーマンシフト量が小さい結果が得られている。このように P_H と P_L ピークのゼーマンシフト量は異なるため、0 T で約 23 meV あった両者のピークエネルギーの差 ΔE_{split} は 10 T では 10 meV 程度まで減少することとなる。また 18 T まで磁場を印加しても 10 meV 程度の ΔE_{split} が存在し、両者のピークが完全に重ならないという結果が得られている。一方、単一量子井戸試料 D' でのゼーマンシフト量は 10 T までに 18 meV であり、この値は井戸幅 2 ML、 $x=3.6\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸で行ったゼーマンシフト量の計算値とおおよそ一致していた。

図 5.16 は 5 T の磁場中で測定した、試料 D の発光スペクトルの温度依存性の結果である。20 K から温度を下げていくと低エネルギー側に P_L がピークが現れ、その発光強度が P_H ピークのそれを凌駕していくことが図よりわかる。図 5.14 (a) で 5 T 以上の磁場では見かけ上一つのピークのようにも見えるが、この結果より強磁場領域でも 2 つのピークが同時に存在することが確かめられた。また、このフィッティングより得られたゼーマンシフト量の温度依存性は、ほぼ (2.27) 式の温度変化に対応することから、図 5.15 (a) でプロットしたゼーマンシフト量の磁場依存性もほぼ正確な値であると考えられる。

最後に異なる Mn 組成の量子ドットと単一量子井戸試料における、ピークエネルギーの磁場依存性を図 5.17 と図 5.18 に示した。図 5.17 は (a) 試料 $D2 - x=2.5\%$, (b) $E2 - x=3.5\%$, (c) $F2 - x=4.5\%$, (d) $G2 - x=5.7\%$ という量子ドット試料での結果である。全ての試料に

において P_H ピークに比べ P_L ピークの方がゼーマンシフト量が小さい結果が得られ、試料 D と共通の振る舞いをする事が確かめられた。各試料における 7 T までの P_H ピークのゼーマンシフト量は、22 meV (試料 $D2$)、23 meV ($E2$)、24 meV ($F2$)、30 meV ($G2$) と Mn 組成の増加とともに系統的に増加していた。それに対し P_L ピークのゼーマンシフト量は 10 meV (試料 $D2$)、10 meV ($E2$)、10 meV ($F2$)、14 meV ($G2$) とあまり Mn 組成依存性がなかった。また 0 T での ΔE_{split} は図 5.6 (b) のように組成とともに増加していたが、7 T では $\Delta E_{\text{split}} = 10$ meV (試料 $D2$)、10 meV ($E2$)、10 meV ($F2$)、8 meV ($G2$) と Mn 組成依存性がないことが明らかになった。

一方、図 5.18 が単一量子井戸での結果であるが、図 (b) を見て分かるようにゼーマンシフト量は組成の増大とともに系統的に増加していることがわかる。このゼーマンシフト量の Mn 組成依存性の結果は、成長時の Mn セル温度が高い試料ほど井戸層に含まれる Mn 原子が増加していることを示しており、Mn セル温度の変化による組成制御を裏付けるものと考えられる。よって、量子ドット試料においても成長時の Mn セル温度の増加とともにドット中に含まれる Mn 原子の数が増加しており、表 5.1, 5.2 で決定したドットの Mn 組成は多少の誤差はあってもほぼ間違いなく系統的に増加していると考えられる。

以下、磁場下での発光測定で得られた結果をまとめる。

- 磁場を印加した際、 P_H と P_L の両者とも巨大ゼーマン分裂により低エネルギー側へ発光ピークエネルギーがシフトした。しかし、 P_H ピークのシフト量が 22 meV であるのに対し、 P_L では 10 meV と両者でゼーマンシフト量が異なることが明らかになった。
- 発光強度は両者のピークとも磁場とともに増大していくが、5 T 以上では P_L ピークの発光強度が P_H に比べて非常に強くなるという結果が得られた。
- 組成の高い量子ドット試料ほど、 P_H ピークのゼーマンシフト量が大きいのに対し、 P_L ピークはそれほど Mn 組成依存性がなかった。
- 単一量子井戸試料では Mn 組成が増加するにつれ、系統的にゼーマンシフト量が増加していた。また、そのシフト量は見積もられた Mn 組成から推測されるゼーマンシフト量とおおよそ一致していた。

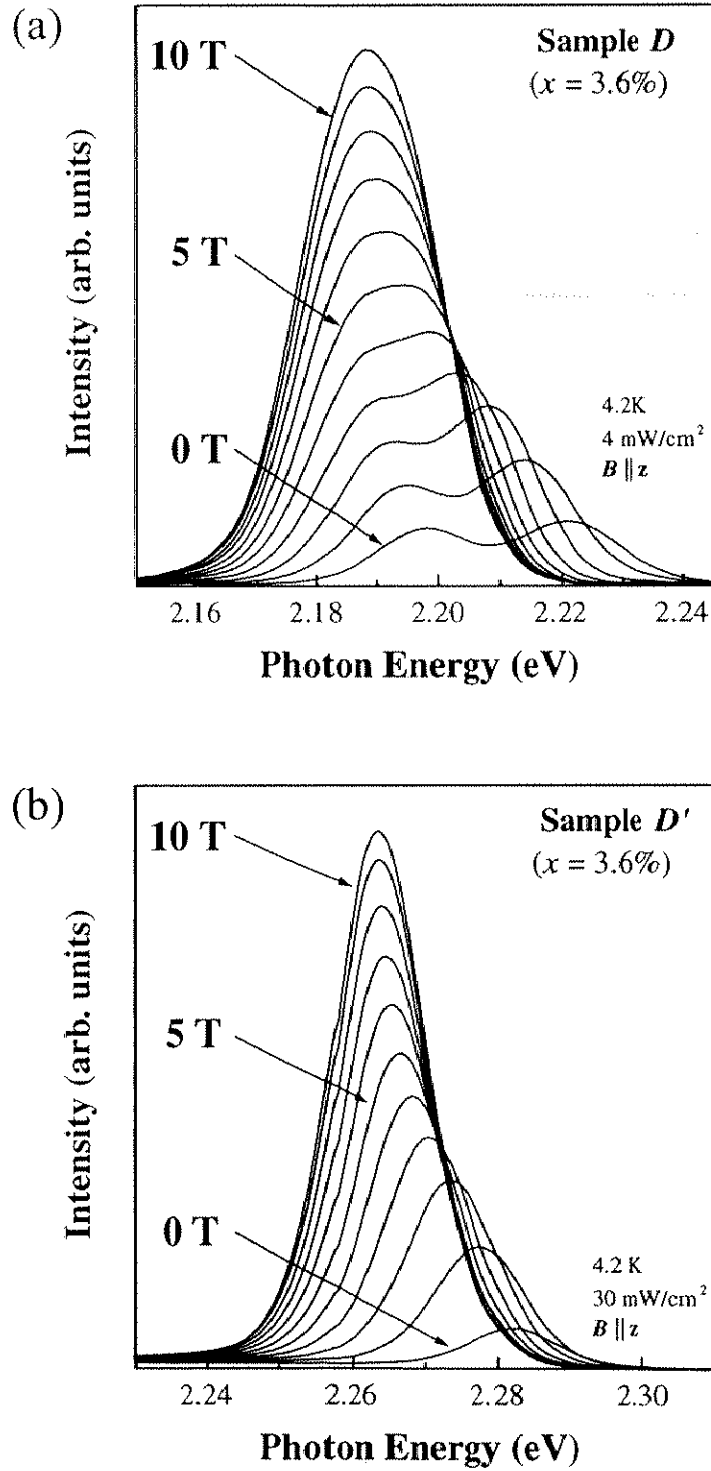


図 5.14: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 *D*) と (b) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 *D'*) の発光スペクトルの磁場依存性

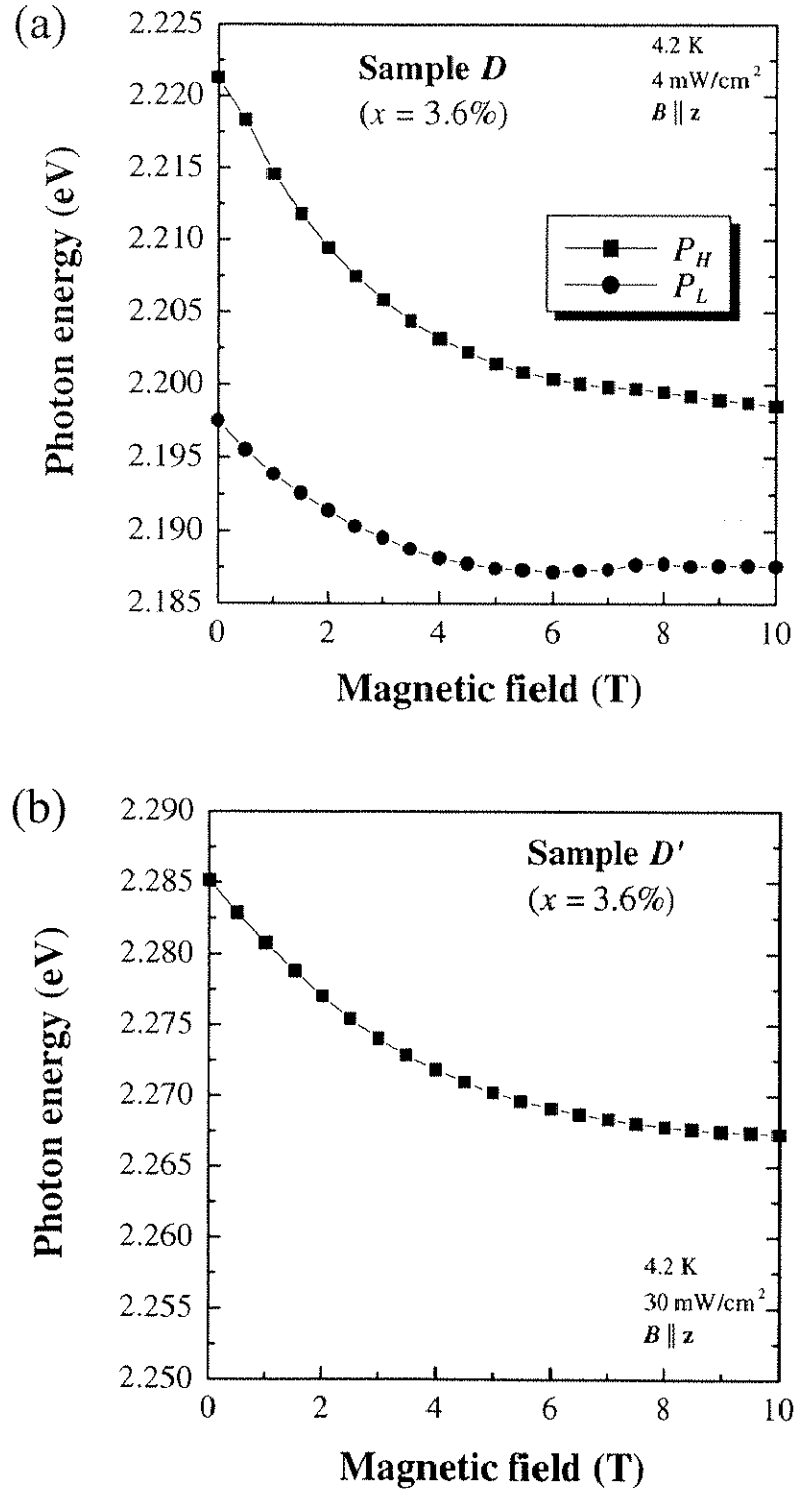


図 5.15: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 *D*) と (b) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 *D'*) における発光ピークエネルギーの磁場依存性

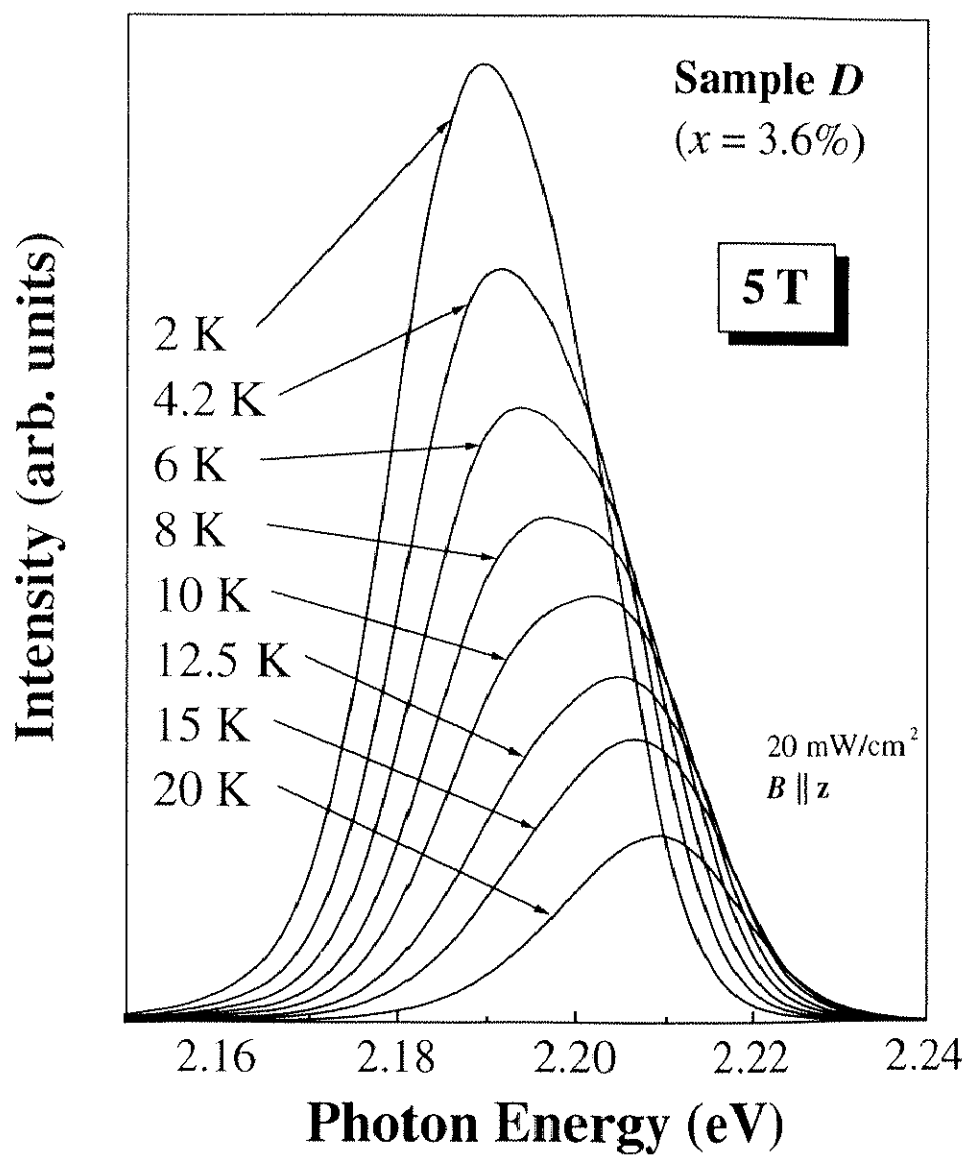


図 5.16: 印加磁場 5 T で測定した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D) の発光スペクトルの温度依存性

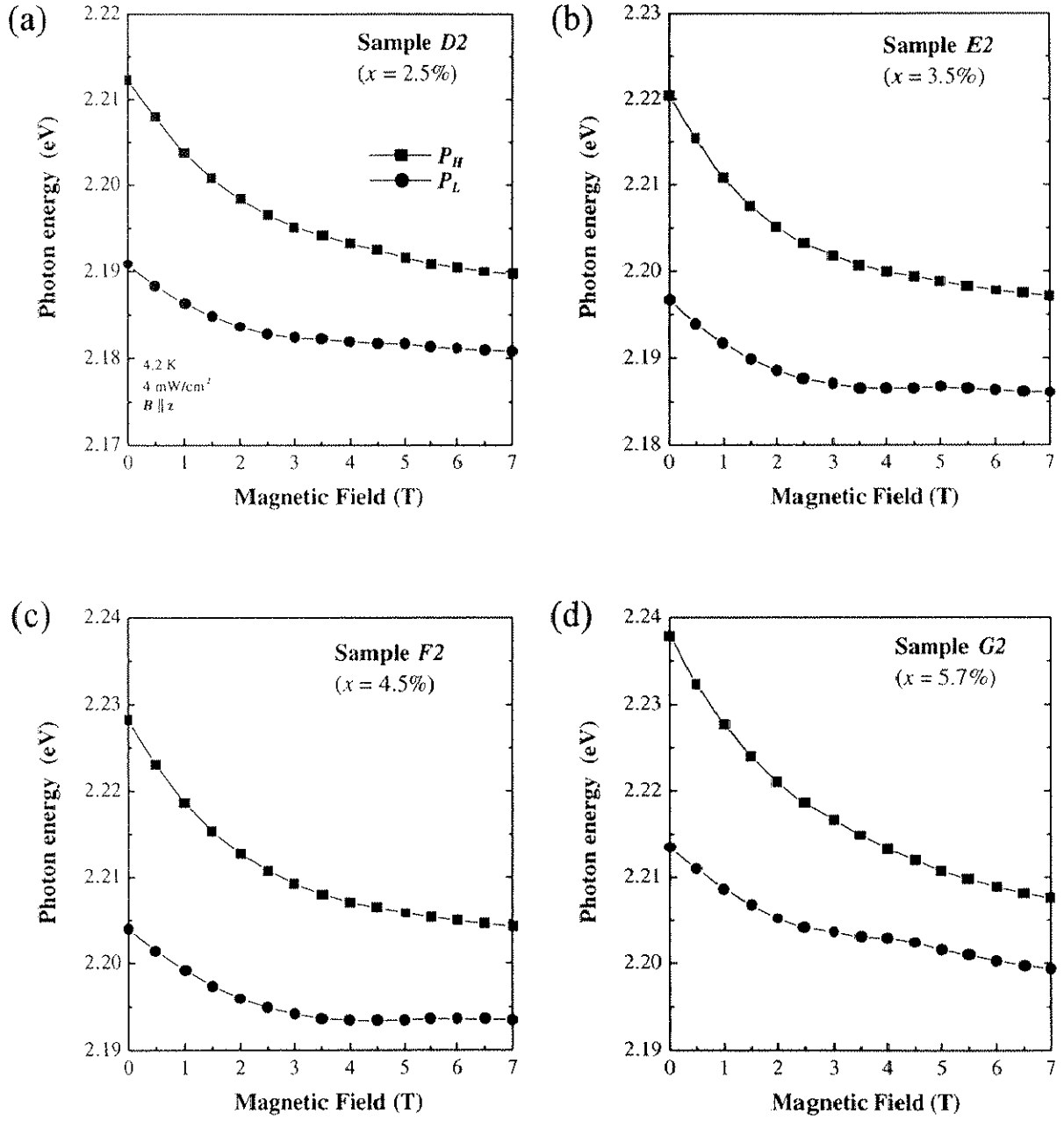


図 5.17: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおける発光ピークエネルギーの磁場依存性。(a) 試料 D2 ($x = 2.5\%$), (b) E2 ($x = 3.5\%$), (c) F2 ($x = 4.5\%$), (d) G2 ($x = 5.7\%$)

Copyright © 2011 by The Society of Materials Science and Technology of Japan

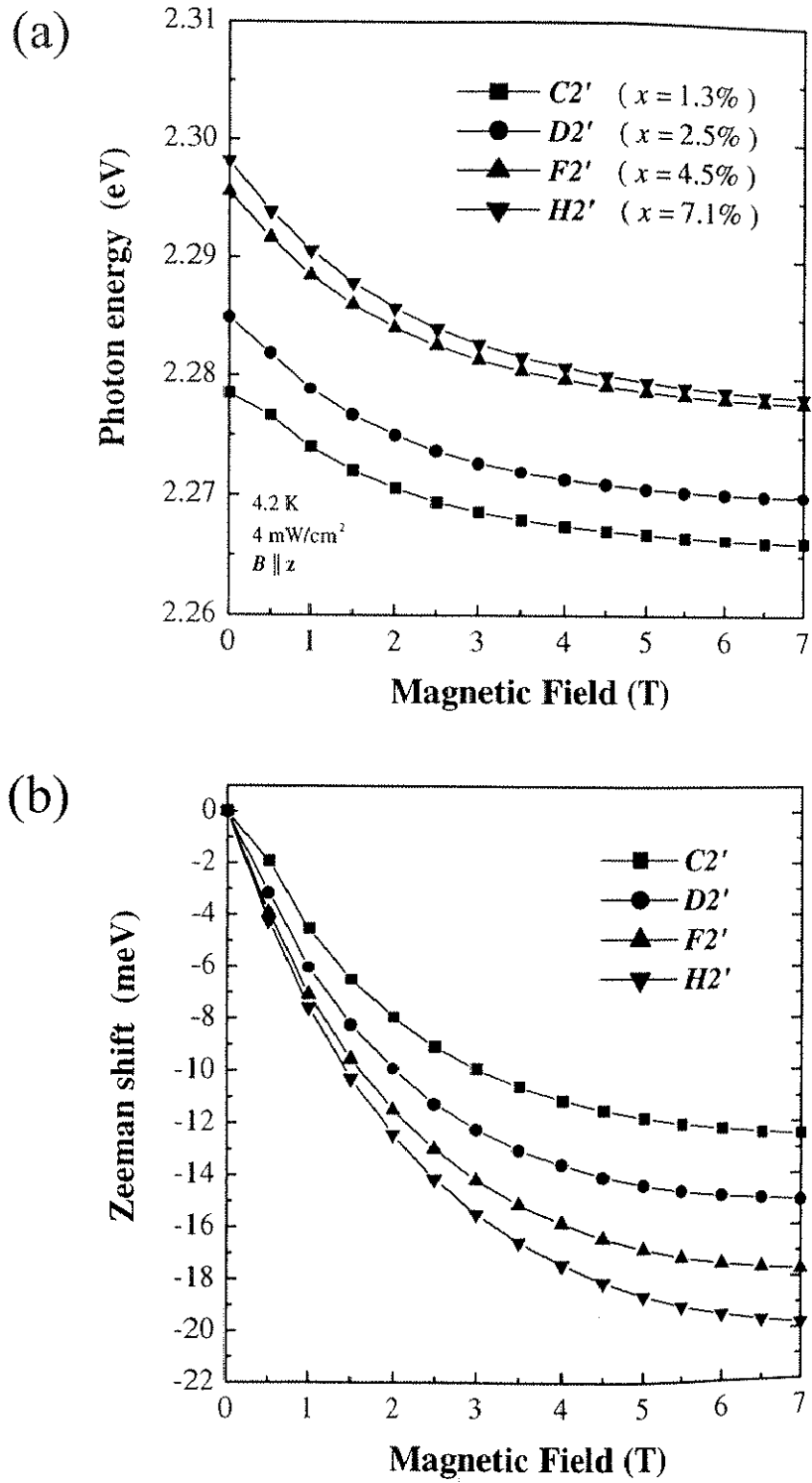


図 5.18: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸における、(a) 発光ピークエネルギー、(b) ゼーマンシフト量 ($= E(H) - E(H=0)$) の磁場依存性。

5.2.4 発光スペクトルの円偏光依存性

磁場中での発光測定では発光スペクトルの円偏光依存性の測定も行ったので、その結果を以下に述べる。図 5.19 は (a) 試料 D 、(b) 試料 D' の発光スペクトルを、 σ^+ と σ^- 円偏光で 0.2 T まで測定した結果である。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D) のスペクトルを見てみると、 P_H と P_L の両者のピークとも磁場の印加に伴い σ^+ の時は強度が増加し、 σ^- では逆に減少していることがわかる。ここでの特徴的な振る舞いとしては、その発光強度の変化は P_H ピークに比べ P_L ピークの方が大きいことがあげられる。一方、単一量子井戸 (試料 D') の発光強度も σ^+ で増加し σ^- で減少するという、量子ドットと同じ振る舞いが観測されている。

このような発光強度の変化を定量的に評価するため、 $\rho = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$ と定義される円偏光度 ρ をそれぞれのピークで求めた。ここで I_+ と I_- は各磁場での σ^+ と σ^- 偏光での発光強度であり、量子ドットではピーク分離により P_H と P_L ピークそれぞれの発光強度を求めている。図 5.20 は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおける円偏光度の磁場依存性の結果であり、測定温度はダブルピーク構造が明瞭に観測される 2, 4.2, 6 K で行っている。まず P_H ピークでは 0.5 T まで磁場とともに円偏光度が徐々に増加しており、またその大きさは温度が高いほど小さくなっていることがわかる。それに対し P_L ピークでは磁場の印加とともに急激に円偏光度が増加し、0.2 T 付近ですでに飽和するという P_H ピークとは異なる振る舞いを示している。 P_L ピークの円偏光度の大きさも P_H ピークより遙かに大きく、また温度依存性がほとんどないという点で P_H ピークと異なる振る舞いを示している。ここで定義している円偏光度は印加磁場方向への Mn スピンのそろい易さを定性的に示すことから、 P_H よりも P_L ピークは Mn スピンが揃った準位からの発光であると考えられる。

一方、単一量子井戸の円偏光度の振る舞いを図 5.21 に示した。単一量子井戸での円偏光度は磁場とともに徐々に増加する、また温度上昇とともに減少するという振る舞いを示しており、各磁場、温度での大きさも含め量子ドットでの P_H ピークとよく似た振る舞いを示すことが明らかになった。

次に各円偏光でのピークエネルギーの磁場依存性を図 5.22 ((a) 量子ドット、(b) 単一量子井戸) に示した。量子ドットにおける高エネルギー側の P_H ピークの振る舞いは σ^+ 偏光で低エネルギー側、 σ^- 偏光で高エネルギー側へシフトするという、巨大ゼーマン分裂を反映した通常の振る舞いを示していた。それに対し低エネルギー側の P_L ピークは σ^+ 、 σ^- の両方でピークが低エネルギー側へシフトし、更に σ^+ よりも σ^- の場合がより低エネルギー側へシフトするという特異な振る舞いを示すことが明らかになった。一方、単一量子井戸試料では σ^+ で低エネルギー側、 σ^- で高エネルギー側へシフトするという、量子ドットの P_H ピークと同じ通常の振る舞いを示していた。

最後に異なる Mn 組成の量子ドットと単一量子井戸試料における結果を図 5.23 - 図 5.26 に示した。図 5.23 は量子ドット試料 $D2 - x = 2.5\%$, $E2 - x = 3.5\%$, $F2 - x = 4.5\%$, $H2 -$

$x = 7.1\%$ の 2 K における、円偏光度の磁場依存性の結果である。各試料での P_H と P_L ピークの振る舞いは試料 D と同じであり、 P_L ピークの円偏光度は P_H に比べ非常に大きく 0.2 T 付近までに飽和するという、両者のピークで異なる振る舞いが観測されている。円偏光度の Mn 組成依存性を見てみると、 P_H ピークでは Mn 組成が増加するにつれ円偏光度が大きくなっていることがわかる。これは Mn 組成とともにゼーマン分裂が大きくなっていることからわかるように、 $sp-d$ 交換相互作用の効果が大きくなるため磁場方向に Mn スピンが揃いやすくなることで説明される。それに対し P_L ピークの円偏光度は Mn 組成に対しほとんど依存性がないことがわかり、温度依存性も組成依存性もないという P_H ピークと異なる振る舞いをするのが明らかになった。

図 5.24 は単一量子井戸試料 $C2' - x = 1.3\%$, $D2' - x = 2.5\%$, $F2' - x = 4.5\%$ の円偏光度の磁場依存性の結果である。各試料の円偏光度は磁場とともに徐々に増加するという試料 D' と同じ振る舞いをしている。また Mn 組成が増加するにつれ円偏光度が大きくなっており、量子ドットの P_H と同じ組成依存性を示していた。

図 5.25 と図 5.26 はそれぞれ量子ドットと単一量子井戸のピークエネルギーの磁場依存性の結果である。量子ドット試料での振る舞いは試料 D とほぼ同じであり、 P_H ピークは σ^+ で低エネルギー側、 σ^- で高エネルギー側へシフトしている。また、 P_H ピークでは組成とともに巨大ゼーマン分裂幅が大きくなることを反映して、各磁場での σ^+ と σ^- のピークエネルギーの差が組成とともに大きくなっている。 P_L ピークでは σ^+ より σ^- の方が低エネルギー側へシフトするという特異な振る舞いが全ての試料で観測されており、またこの振る舞いにはほとんど Mn 組成依存性はないように見える。

図 5.26 の単一量子井戸での結果は量子ドットの P_H ピークの振る舞いと非常によく似ており、全ての試料でピークエネルギーは σ^+ で低エネルギー側、 σ^- で高エネルギー側へシフトし、そして Mn 組成の増加とともに σ^+ と σ^- でのピークエネルギーの分裂幅は大きくなっていた。

以下、発光スペクトルの円偏光依存性の測定で得られた結果をまとめる。

- P_H ピークに比べ、 P_L ピークの円偏光度は非常に大きいことが明らかになった。
- P_H ピーク円偏光度の大きさは温度に依存するのに対し、 P_L ピークではほとんど温度依存性がないという特異な振る舞いが観測された。
- P_H ピークの円偏光度は Mn 組成の増加とともに大きくなるのに対し、 P_L ではあまり Mn 組成依存性がなかった。
- 発光ピークエネルギーの磁場依存性では、 P_H ピークは通常のゼーマン分裂を反映した

磁場依存性を示したのに対し、 P_L ピークの磁場依存性は σ^+ , σ^- の両者の場合とも低エネルギー側へシフトするという特異な振る舞いを示した。

- 単一量子井戸の円偏光度は、大きさ、温度依存性とも量子ドットの P_H ピークとよく似た振る舞いであった。

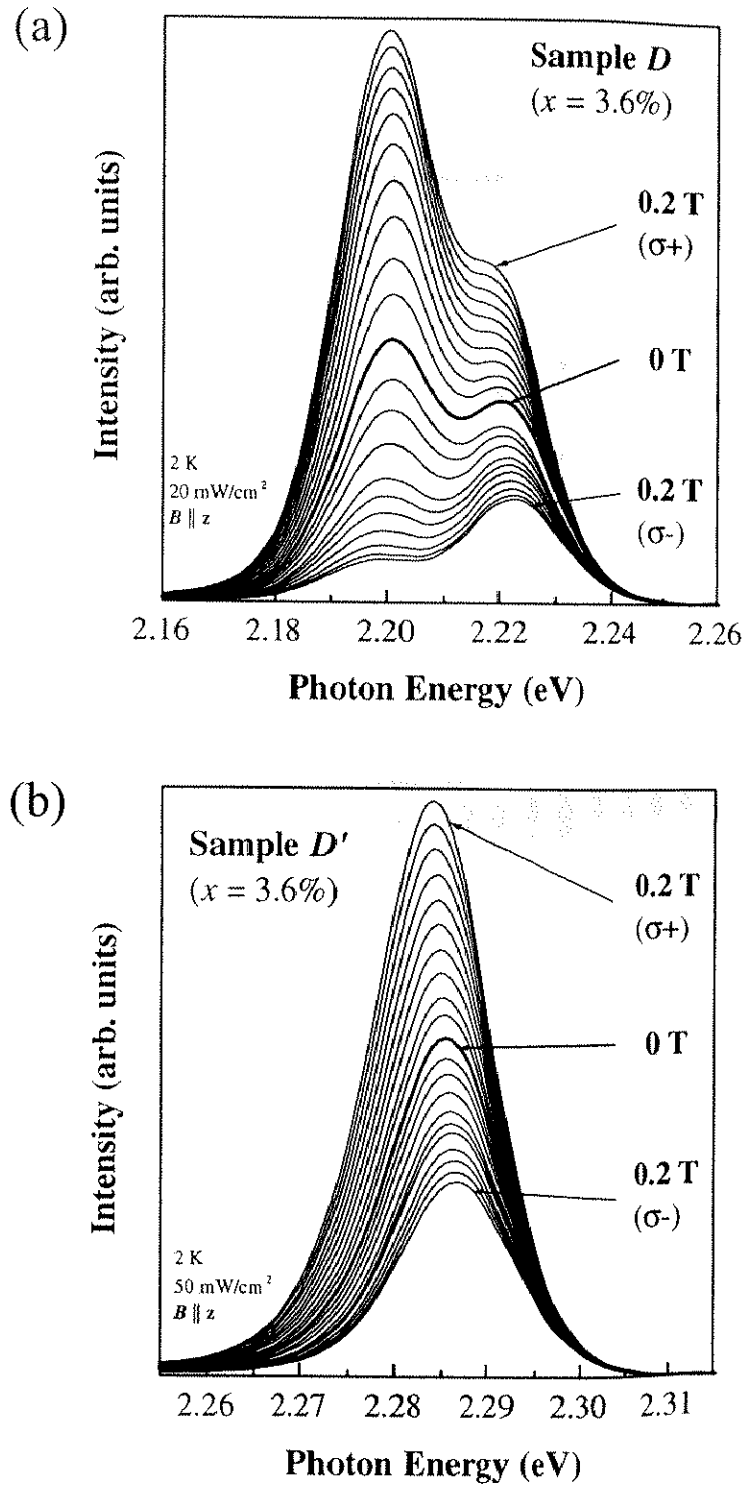


図 5.19: (a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 *D*) と (b) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 *D'*) の発光スペクトルの円偏光依存性

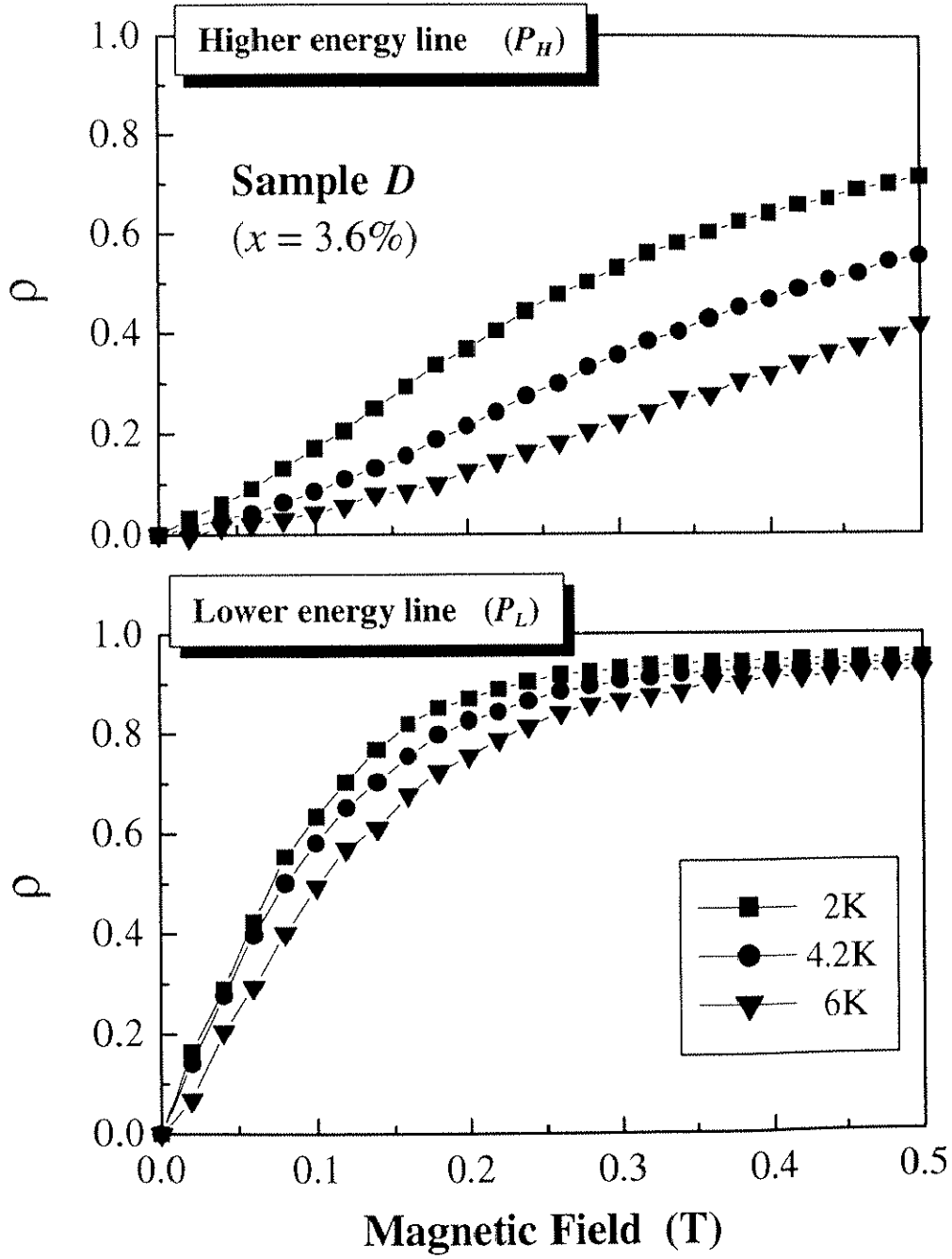


図 5.20: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D) における円偏光度 $\rho (= \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-})$ の磁場依存性

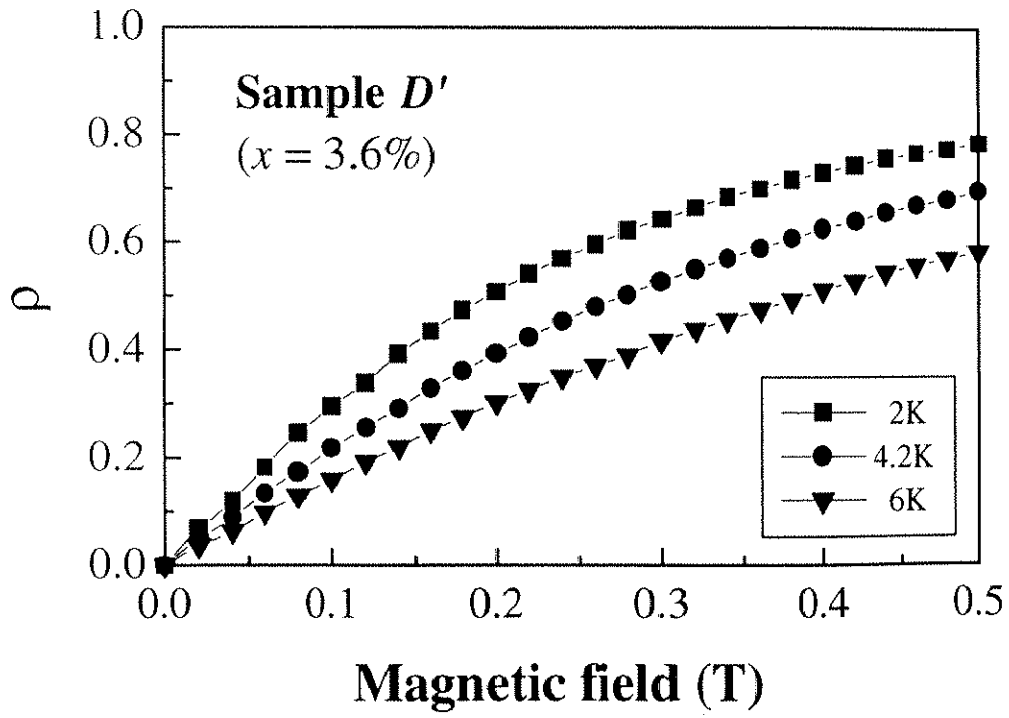


図 5.21: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸 (試料 D') における円偏光度 $\rho (= \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-})$ の磁場依存性

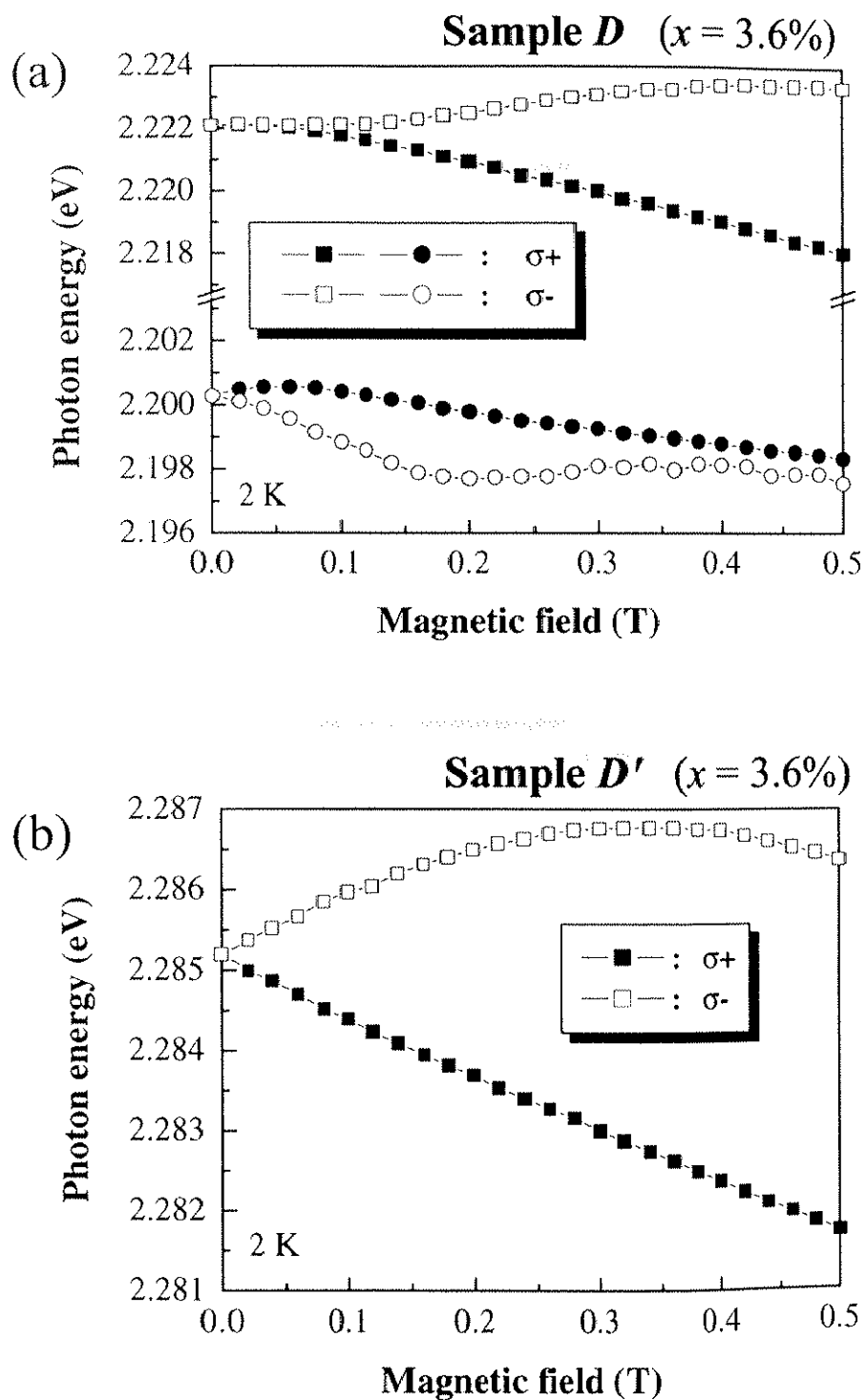


図 5.22: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットおよび単一量子井戸における発光ピークエネルギーの磁場依存性。黒抜き記号は σ^+ 、白抜きは σ^- 偏光で測定した結果である。

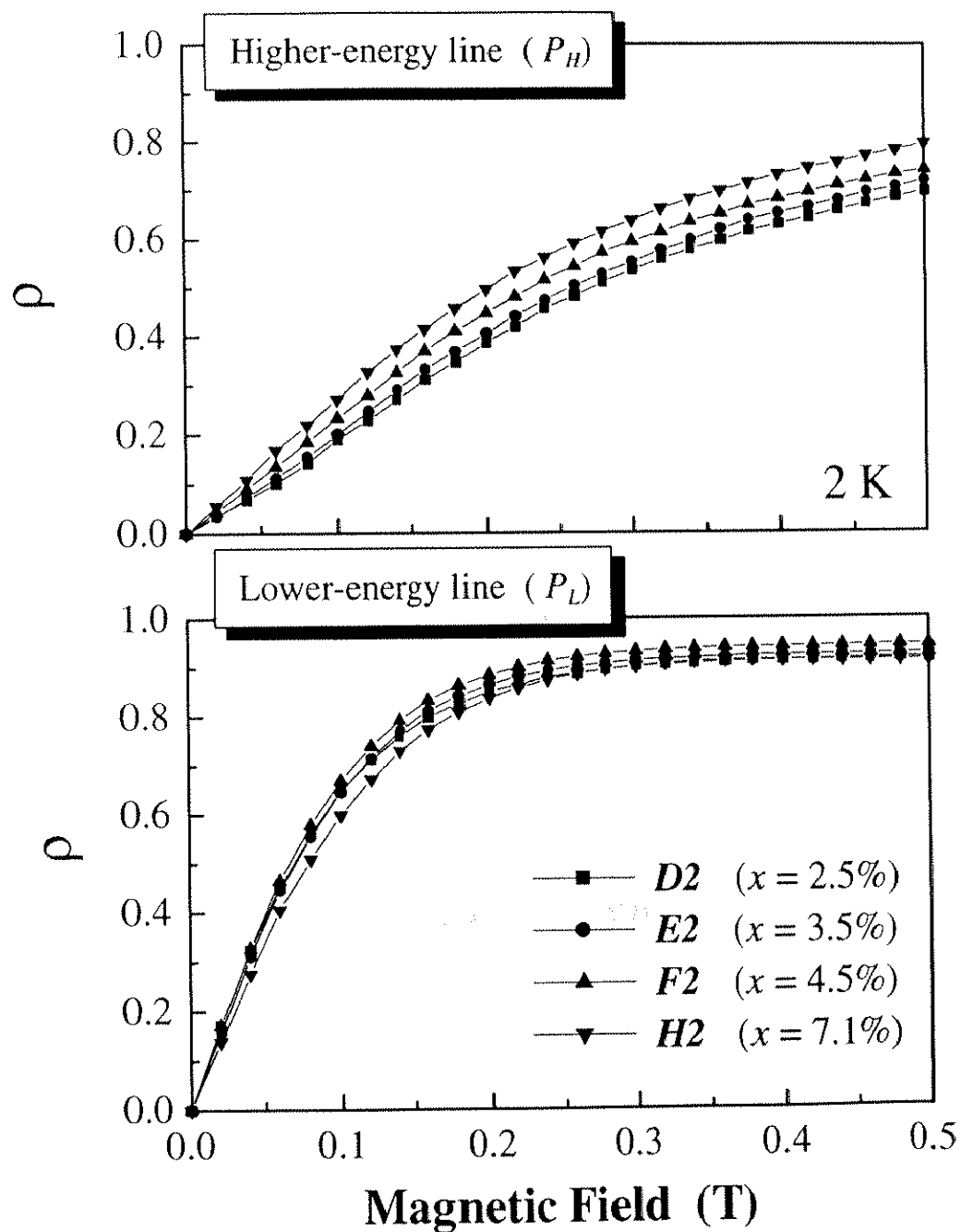


図 5.23: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおける円偏光度 ρ の磁場依存性

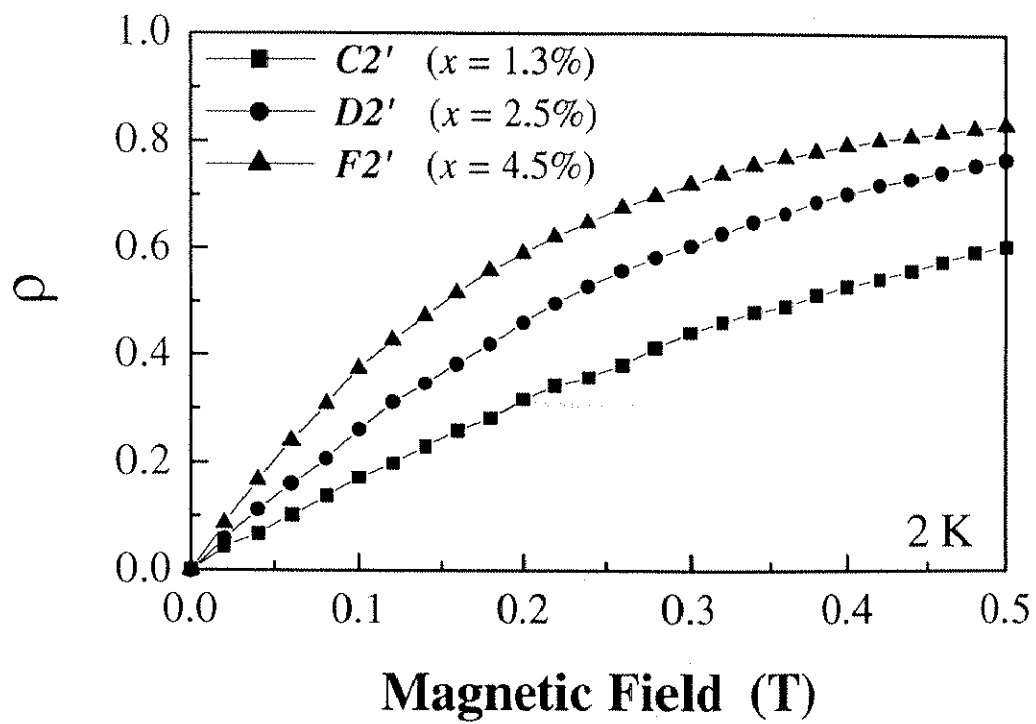


図 5.24: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸における円偏光度 ρ の磁場依存性

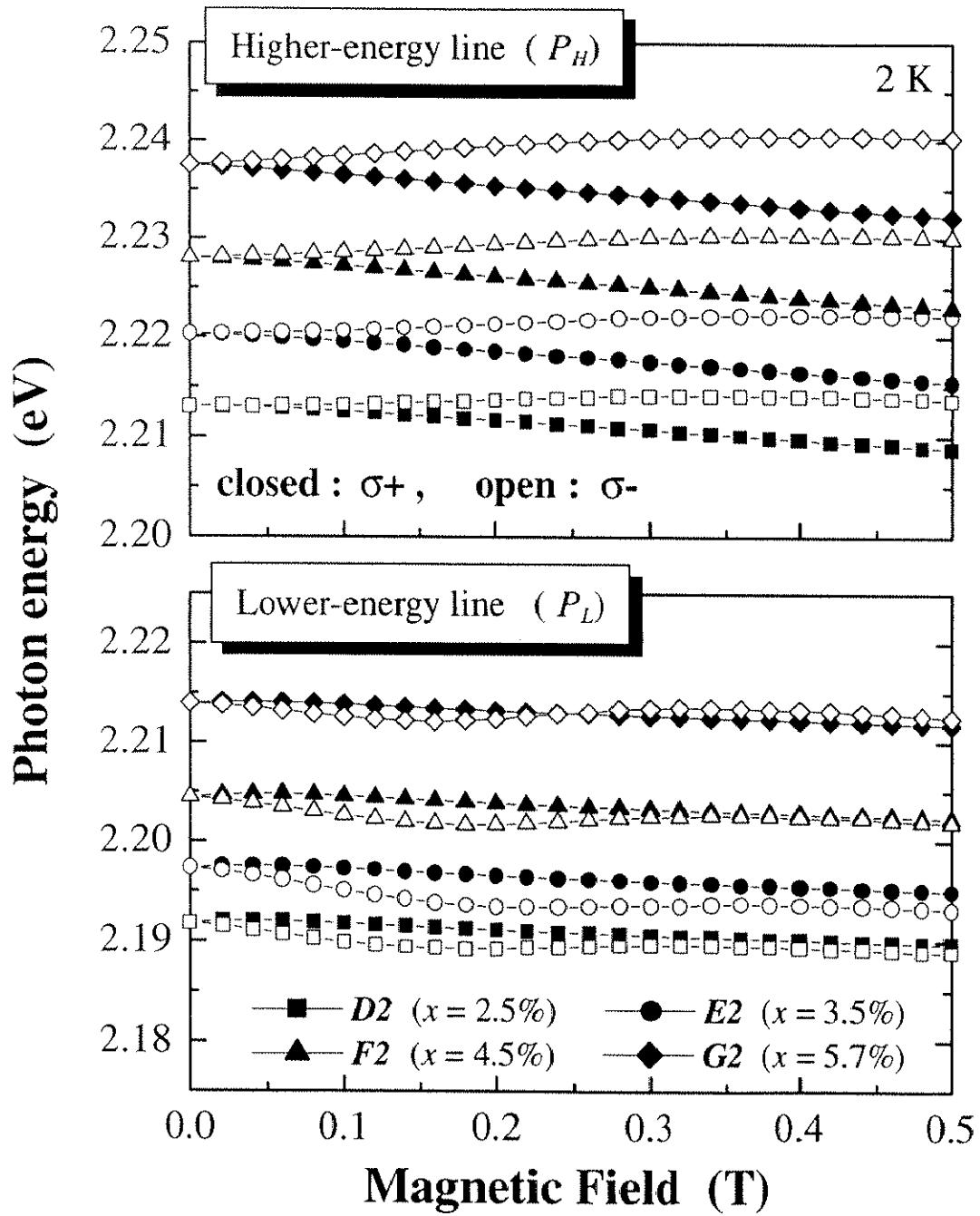


図 5.25: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおける発光ピークエネルギーの磁場依存性。黒抜き記号は σ^+ 、白抜きは σ^- 偏光で測定した結果である。

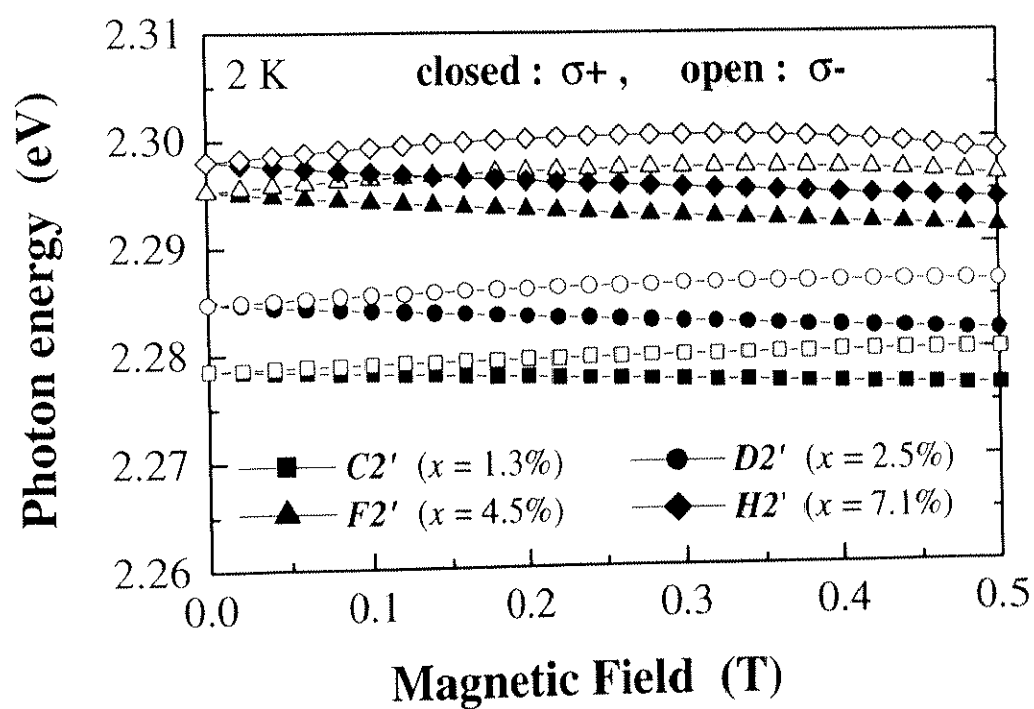


図 5.26: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸における発光ピークエネルギーの磁場依存性。黒抜き記号は σ^+ 、白抜きは σ^- 偏光で測定した結果である。

5.2.5 時間分解発光測定および顕微分光測定

本節では $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットで行った時間分解発光測定と顕微分光測定の結果について述べる。時間分解発光測定は CdTe 量子ドットの場合と同様、励起光に $\text{Ti}:\text{Sapphire}$ レーザーの2倍高調波 $\lambda = 398 \text{ nm}$ (3.1 eV) を用い、ストリークカメラで試料からの発光を検出している。図 5.27 は 2 K , 0 T における $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 D) での結果を、発光強度の等高線図で表したものである。パルスレーザーであるが $1 \sim 10 \text{ pJ/pulse}$ 程度の極力弱い励起強度で行っているため、 P_H と P_L ピークが明瞭に分離して観測されていることがわかる。

このようなスペクトルから各時間ごとのスペクトルを切り出し、ガウス関数によるフィッティングした結果を図 5.28 に示した。図 (a) はピークエネルギー、図 (b) は発光強度の時間変化をプロットしたものである。まずピークエネルギーの時間変化を見てみると、 P_H のピークエネルギーは時間とともに低エネルギー側へシフトする傾向を示しているのに対し、 P_L のピークエネルギーはほとんど変化していないように見える。図 (b) の発光強度では両者のピークとも指数関数的な減衰を示しており、 CdTe ドットの場合と同じようにフィッティングから発光寿命 (Decay time: τ) を求めたところそれぞれのピークで $P_H: \tau = 20 \text{ ps}$ 、 $P_L: \tau = 32 \text{ ps}$ という値が求まった。このような $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでの発光寿命は CdTe 量子ドットでの発光寿命 ($\tau \sim 150 \text{ ps}$ at 2 K) に比べて一桁以上短いことがわかる。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでの発光強度も CdTe 量子ドットに比べ一桁以上弱いことから、 Mn をドーピングしたことにより非輻射遷移過程の割合が増大し、そのため見かけ上発光寿命が短く観測されていると推測される。しかしながら磁場下での時間分解発光測定を行ってみると、発光強度は図 5.14(a) のように増大していくが、発光寿命はほとんど変化しないという結果も得られており、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでの短い発光寿命の詳細な起源については現在のところ明らかではない。

次に $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでの顕微分光測定の結果を図 5.29 に示した。測定した試料は CdTe 量子ドット (試料 $A2$) と Mn 組成 0.6% , 3.6% の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット (試料 $B2$, D) の3つである。 CdTe 量子ドットでは4.2.4節でも述べたように、レーザースポット径を約 $0.5 \mu\text{m}$ まで小さくすると単一量子ドットからの非常にシャープな発光スペクトルが観測されていることがわかる。それに対して $x = 0.6\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでは、ほぼ同じ条件で測定しているにもかかわらず CdTe 量子ドットのようなシャープなスペクトルに分離せず、数個のブロードなスペクトルにしか分離していないことがわかる。 $x = 3.6\%$ 試料では更にスペクトルは分離しておらず、ほとんどマクロで測定したような一つのブロードなスペクトルになっている。ここでの $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの発光スペクトルはダブルピーク構造になっていないが、これはレーザ径を絞ることにより励起強度が強くなっているためと考えられる。

以上のように Mn 組成が高くなると、単一量子ドットからの発光スペクトルが分離して観測されない結果が得られた。 CdTe ドットと $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットのサイズおよび密度はほとんど等しいにもかかわらず、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ドットではブロードなスペクトルしか観測されない理由としては、励起子と Mn スピンとの相互作用が関与しているためと考えられるが、その詳細なメカニズムについては現在のところ明らかではない。

以下、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの時間分解発光測定および顕微分光測定で得られた結果をまとめる。

- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの 2 K での発光寿命は P_H ピークで 20 ps、 P_L ピークで 32 ps と、 CdTe 量子ドットより一桁以上寿命が短い結果が得られた。
- CdTe 量子ドットで観測された単一量子ドットからの非常にシャープな発光スペクトルは、Mn 組成が増加するにしたがい観測されなくなった。

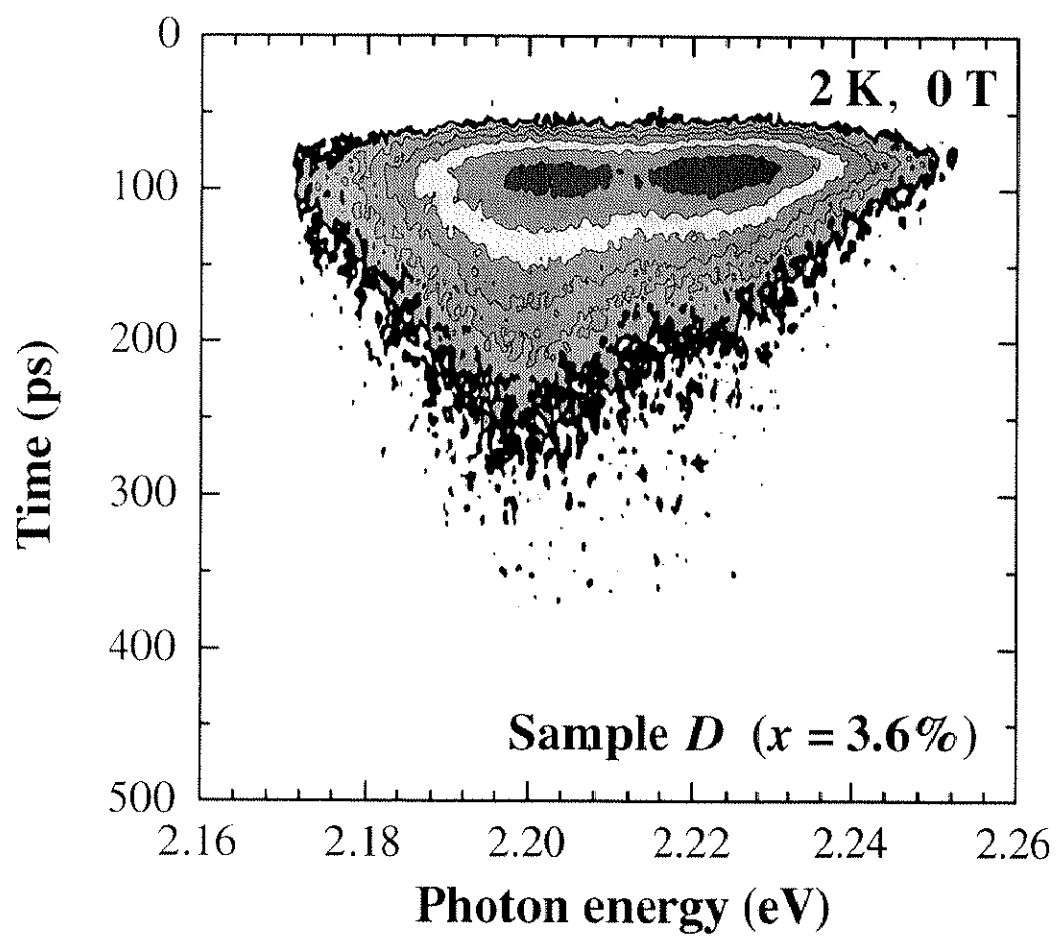


図 5.27: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの発光強度の減衰プロファイル

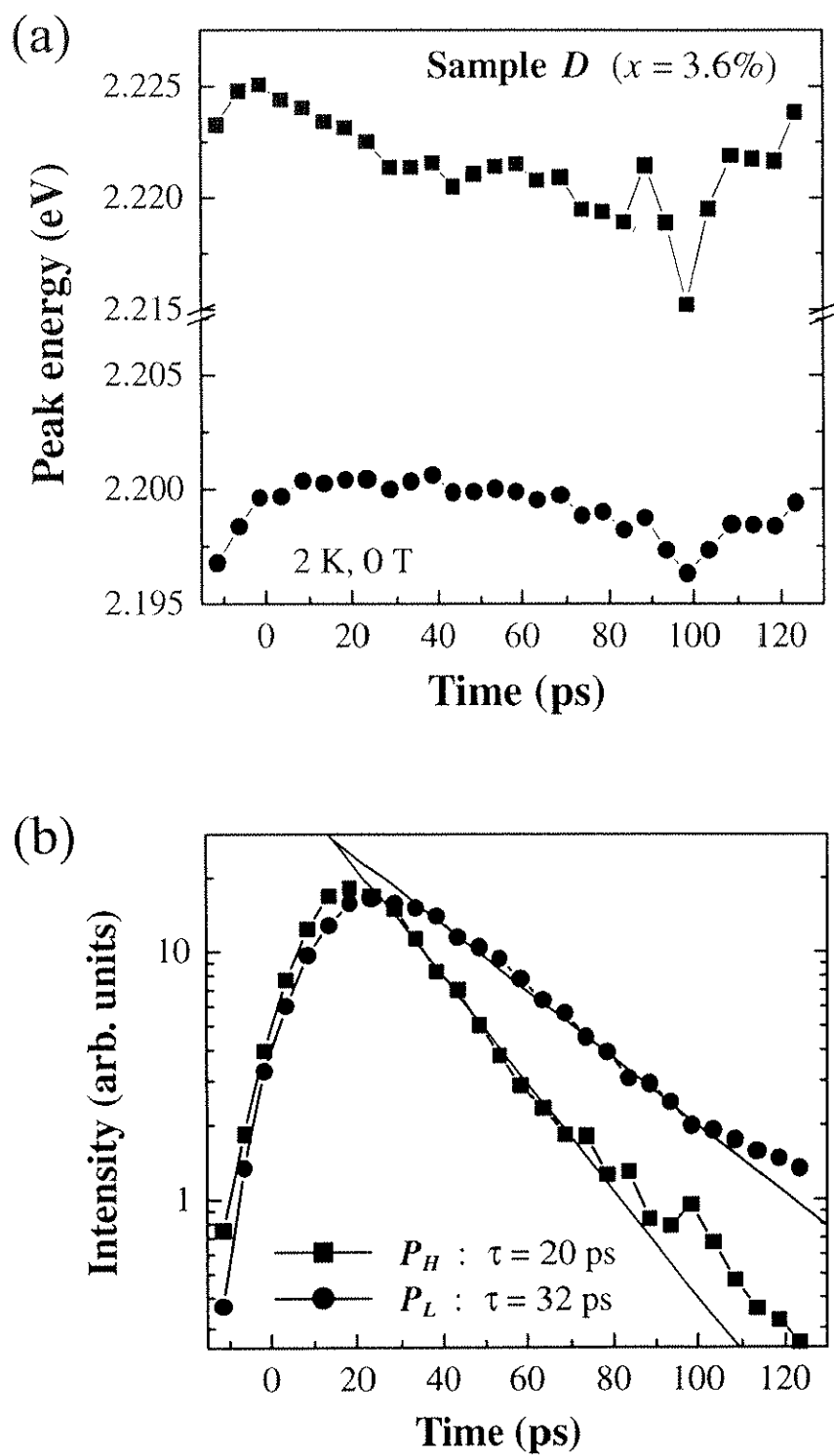


図 5.28: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における (a) ピークエネルギー、(b) ピーク強度 の時間変化

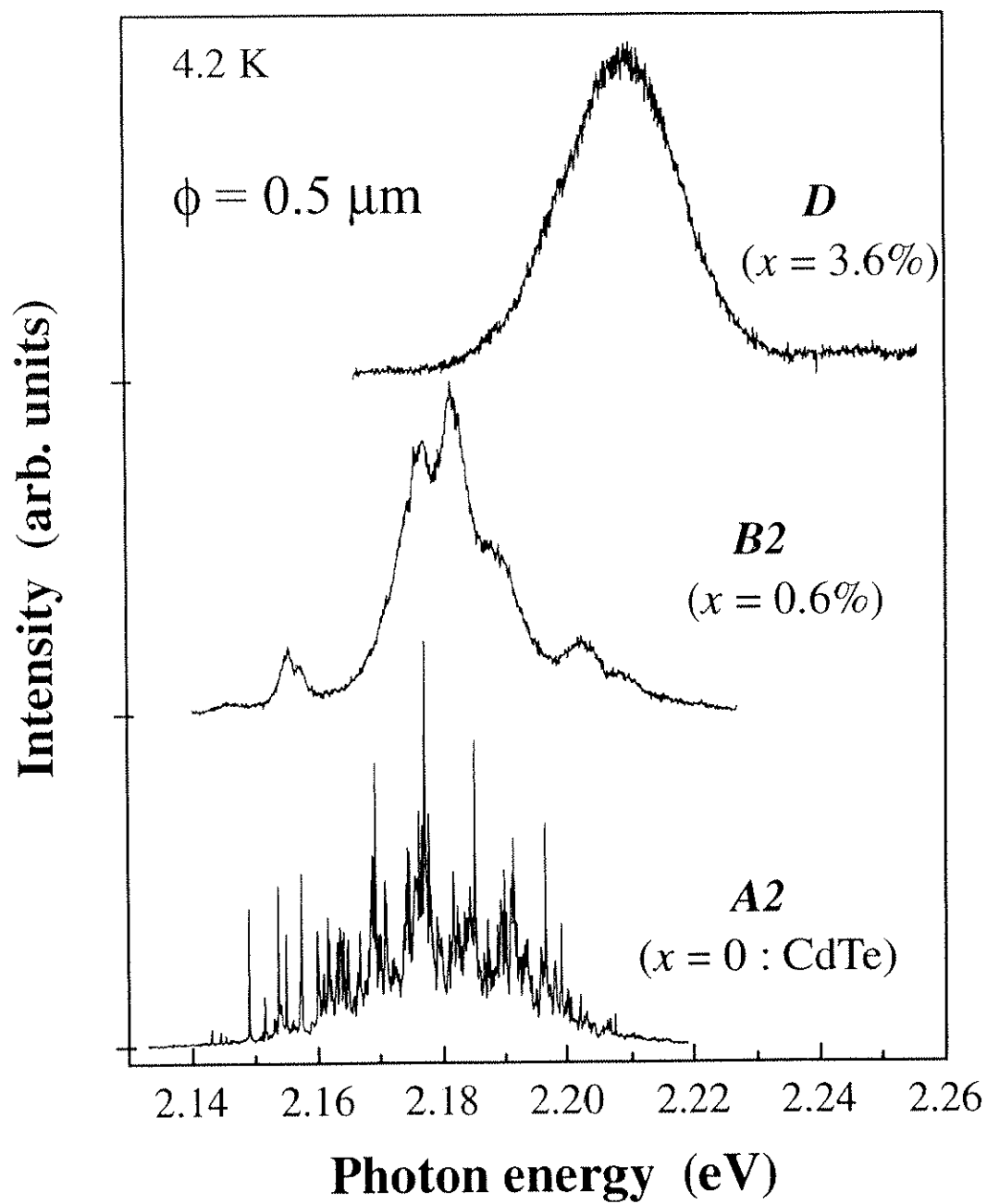


図 5.29: 異なる Mn 組成の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ における顕微分光スペクトル

5.3 考察

これまで述べたように、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットからの発光は、低温で二つのピークから成るスペクトル構造を示すことが明らかになった (図 5.4)。このようなダブルピーク構造は Mn 組成が $0.6 \leq x \leq 10\%$ の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料で観測されており、この Mn 組成域は AFM 観察で高密度の量子ドットが観測される Mn 組成域 $x \leq 10\%$ と一致する。一方、非磁性である CdTe 量子ドット、また wetting layer だけ ZnTe 中に積層し作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸試料からの発光は、シングルピークの発光スペクトルであり、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットで観測されたようなダブルピーク構造は全く観測されなかった。このような結果より、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでのみ観測されたダブルピーク構造は、Mn を有する 0 次元系に特有の効果であることが明らかになった。

以下、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットで観測されたダブルピーク構造の起源について、考察を行う。これまでに $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のバルクや量子井戸においても、その発光スペクトルが 2 つのピークを持つという報告がこれまでになされている。バルクの場合その起源として、高エネルギー側のピークは自由励起子 (free exciton)、低エネルギー側のピークは不純物等に束縛された束縛励起子 (bound exciton) からの発光と解釈されている [65, 66]。量子井戸の場合は、高エネルギー側は最低量子準位から基底準位への自由励起子的遷移による発光 (2D-exciton)、低エネルギー側は界面での不純物、組成揺らぎ等による束縛励起子 [67, 68]、または励起子分子 (bi-exciton) [69]、荷電励起子 (charged exciton) [70] に起因するといったモデルが考えられている。

しかしながらこのような従来のモデルでは、本研究で観測された $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットでのダブルピーク構造の振る舞いを説明することはできない。例えば、自由励起子と束縛励起子というモデルでは、特に P_L ピークの発光強度の急激な温度変化を説明することはできない。また、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットのダブルピーク構造は 4 mW/cm^2 という非常に弱い励起強度で観測されており、強い励起強度では高エネルギー側の P_H ピークが支配的なスペクトル構造となる。このような発光スペクトルの励起強度依存性は、励起子分子のモデルでは説明することができない。よって、従来より報告されているモデルでは $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの 2 つのピークの振る舞いを説明することはできないため、その起源には希薄磁性半導体低次元構造に特有の新たな効果に関与しているものと考えられる。

では次に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットで起こりうる新たな効果について考察を行う。実験結果では、特に低エネルギー側の P_L ピークは特異な振る舞いを示していた。そこで P_L ピークに着目し、その特異な振る舞いをまとめると以下のようになる。

- 温度上昇とともに発光強度が急激に減少し、発光ピークエネルギーも高エネルギー側へ大きくシフトする。

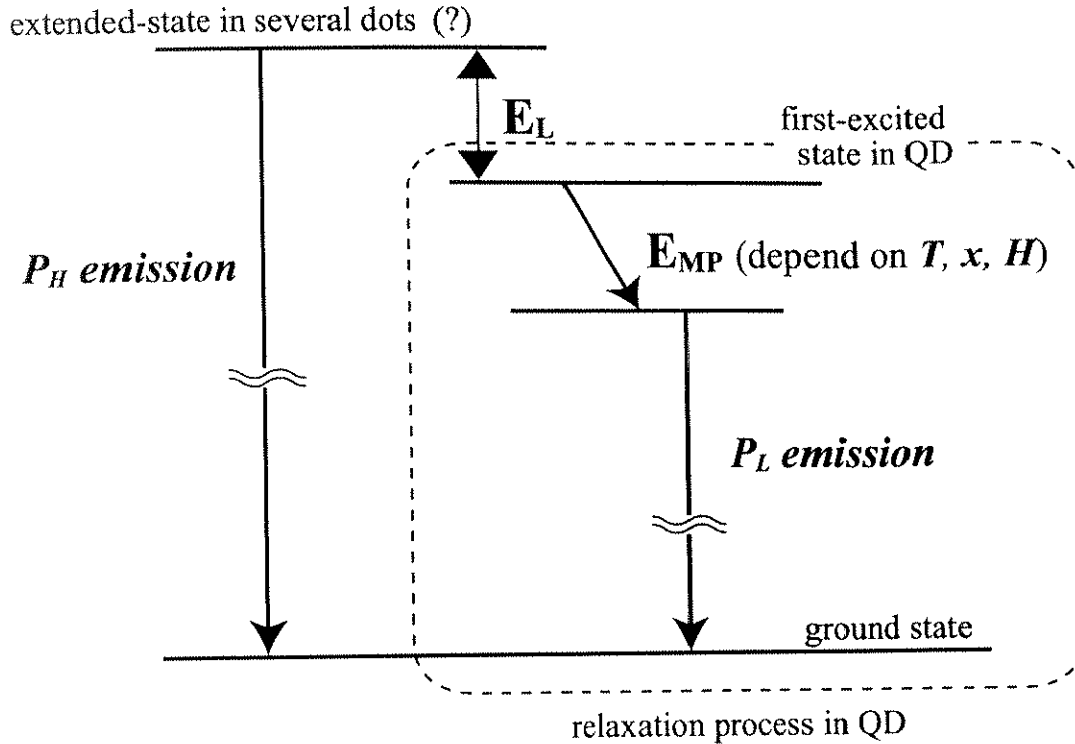
- 高エネルギー側の P_H ピークや同 Mn 組成の単一量子井戸試料に比べ、ゼーマンシフト量が小さい。
- P_H ピークに比べ円偏光度が非常に大きく、温度依存性があまりない。

このような結果から推測すると、 P_L ピークの起源に関与している希薄磁性半導体量子ドットに特有の効果は、励起子のボーア半径内の Mn スピンが励起子のスピン方向に揃うという、磁気ポーラロン効果である可能性が最も高いと考えられる。磁気ポーラロン効果については既に2.4節で詳細に述べており、また2.5節では $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットのサイズの減少と共に、磁気ポーラロンの形成エネルギー (E_{MP}) が増大するという理論的計算結果を紹介した[4, 5]。このような理論結果は、本研究で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおいても磁気ポーラロン効果が増大し、それが P_L ピークの起源に関与しているという推測を支持するものと考えられる。

では実際に観測された P_L ピークの振る舞いを、磁気ポーラロン効果で定性的に解釈してみる。図5.30は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット中での発光遷移過程を表した図である。まずはじめに、ここでは一つの量子ドット内での最低励起準位から基底準位への遷移(図中の点線内での遷移)のみを考える。量子ドットで励起された励起子は緩和過程の際、周りの Mn スピンを揃えながら緩和し、発光過程に至る前に磁気ポーラロンを形成する。そのため、磁気ポーラロンの形成エネルギー E_{MP} だけ低エネルギー側へシフトした準位が形成され、この準位から基底準位への遷移による発光が P_L ピークであると考えられる。磁気ポーラロンは $sp-d$ 交換相互作用に起因する効果であるので、10%以下の Mn 組成域では組成の増加にしたがい E_{MP} は増加する。したがって、図5.6 (b) での ΔE_{split} の増加は、組成の増加に伴い E_{MP} が大きくなるため、 P_L ピークの発光ピークエネルギーが低エネルギー側へシフトしたことで解釈される。

発光スペクトルの温度依存性では(図5.9、図5.10)、 P_L ピークの発光強度が急激に減少し、かつピークエネルギーが2 ~ 15 Kで13 meV (試料 D) ほど高エネルギー側へシフトする結果が得られた。この振る舞いは、温度上昇により磁気ポーラロンが不安定になるため E_{MP} が減少し、磁気ポーラロン形成後の準位そのものが安定に存在し得ないためと解釈される。よって高エネルギー側へのシフト量13 meVは、この試料での E_{MP} に相当するものとされる。

次に、磁気ポーラロンが形成されると零磁場においても、磁場が印加されたかのように励起子のボーア半径内の Mn スピンが揃い、 E_{MP} だけ低エネルギー側へシフトした発光スペクトルが観測される。また、逆に10 Tもの強い磁場を印加した際は試料内部の Mn スピンがほとんど磁場方向に揃っているため、磁気ポーラロンによる低エネルギー側へのシフトは抑制されると考えられる。実際の磁場下発光測定では(図5.15)、 P_H より P_L ピークの方が12 meV (at 10T) ほどゼーマンシフト量が小さい結果が得られた。この結果も P_L ピークは磁気ポーラロン形成後の遷移による発光であり、低磁場側ではピークエネルギーが低エネルギー


 図 5.30: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットにおける発光遷移過程モデル

側へ E_{MP} だけシフトしていたため、見掛けゼーマンシフトが小さく観測されたためと解釈できる。よって、ゼーマンシフト量の差 12 meV が E_{MP} に相当すると考えられ、この値は前述の発光スペクトルの温度依存性から見積もられた値と近い値であることがわかる。

最後に図 5.20 の円偏光度の違いも、 P_L ピークは磁気ポーラロン効果により Mn スピンがはじめからある程度揃った準位からの発光となっており、そのため円偏光度も大きく低磁場で飽和すると考えられる。また、 P_L ピークの円偏光度が 2~6 K でほとんど変化しないことは、このような温度範囲では Mn スピンの温度揺らぎより、磁気ポーラロン効果の方が大きいためと考えられる。このことは、2~6 K での P_L ピークのピークエネルギーがほとんど変化せず、 E_{MP} が変化していない結果と符合する。

以上のように P_L ピークの特異な振る舞いは、量子ドット中での磁気ポーラロン効果により定性的に説明することができ、量子ドットでは E_{MP} が非常に大きいため顕著に出現したと解釈される。

一方、上述の 0 次元系に特有の効果を反映した P_L ピークとは別に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットではもう一つの P_H ピークも観測されている。発光測定の結果、 P_H ピークと wetting layer のみ積層させた単一量子井戸試料の発光ピークエネルギーは一致しないことから、 P_H ピークも量子ドットからの発光であると考えられる。ここで問題となることは、 P_L ピークとは異なる振る舞いを示す P_H ピークも、なぜ量子ドットから同時に発光しているかということ

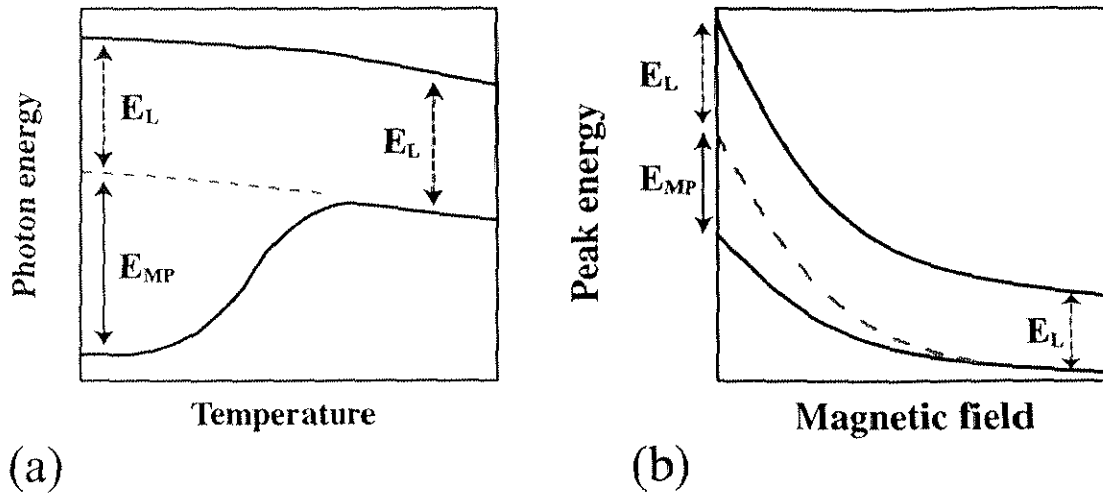


図 5.31: 発光ピークエネルギーの (a) 温度依存性、(b) 磁場依存性 の実験結果を模式的に表した図

である。この問題については現在のところ明確な結論を出すに至っていないが、その一つの可能性としてモデルを用いた解釈を行ってみる。

まず、 P_H ピークの起源について考えてみる。 P_L ピークとは異なり、 P_H ピークは温度依存性、ゼーマンシフト量、円偏光度とも SQW 試料とよく似た振る舞いを示した。これらの実験結果から推測すると、いくつかの量子ドットに広がったような 2 次元的性質の準位 (extended-state) が存在し、その準位からの発光が P_H ピークであると考えられる。実際に、2 次元的な準位が形成されているとの確証はないが、キャリアが wetting layer を介してドット間を移動し、広がった準位を形成しているという可能性は考えられる [71, 72]。

このような P_H ピークの起源を仮定し、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドット試料で起こりうる発光遷移過程を、模式的に表したのが図 5.30 の全体である。今述べたように、 P_H ピークは量子ドット間に広がった 2 次元的性質を持つ準位から、基底準位への遷移による発光である。一方、 P_L ピークは一つの量子ドット内での磁気ポーロン形成後の準位から基底状態への遷移によるものであり、0 次元的性質を有する発光である。このような 2 次元的、0 次元的性質を有する発光過程が同時に起こっているため、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの発光スペクトルはダブルピーク構造になると考えられる。

次に図中に示したように、2 次元的に広がった準位と量子ドットでの最低励起準位とのエネルギー差を E_L と定義すると、実験結果は以下のように解釈することができる。まず低温、零磁場での両者のピークエネルギーの差 ΔE_{split} は、モデルから解釈すると $\Delta E_{\text{split}} = E_{\text{MP}} + E_L$ となる。よって図 5.6(b) で示した ΔE_{split} の増加は、 E_{MP} だけが組成とともに増加することで解釈される。また発光ピークエネルギーの温度依存性と磁場依存性については、図 5.31

で示したような E_{MP} と E_L の関係で表される。前述のように、温度依存性で観測された P_L ピークエネルギーの高エネルギー側へのシフト量 13 meV は E_{MP} であるのに対し、高温側でも残る両者のピークのエネルギー差 10 meV が E_L に相当するとされる。そして磁場依存性では、両者のピークにおけるゼーマンシフト量の差 12 meV は E_{MP} に対応するのに対し、10 T という高磁場でも存在する両者のエネルギー差 11 meV が E_L に相当するものと考えられる。このように2つの実験から見積もられる E_{MP} と E_L はほぼ等しい値であることから、図 5.30 のようなモデルはおおよそ正しいと考えられる。しかしながら、理論計算の結果と直接比較ができないため、求めた E_{MP} の定量性に関して考察を行うことは困難である。また、 P_H と P_L ピークの間に E_L というエネルギー差が存在することも確かであるが、その起源についても現段階では不明であるため、今後の研究の余地があると思われる。

5.4 結論

CdTe ドットに Mn をドーピングすることにより、希薄磁性半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の自己組織化ドットの作製を試みた。その結果、平均的なサイズが直径 23 nm、高さ 2 nm という CdTe ドットのほぼ同サイズの $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの作製に成功した。量子ドットの密度は $x = 3\%$ のもので $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であり、 $x \leq 10\%$ ではこのような高密度の $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットが形成されることが明らかになった。

キャップ層を積層した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子ドットの光学測定では、発光スペクトルが2つのピークから成るという特徴ある振る舞いが観測された。このようなダブルピーク構造は、 CdTe 量子ドットと $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ 単一量子井戸では観測されないことから、 Mn を含む0次元系に特有の効果であることが明らかになった。そこで、ダブルピーク構造の振る舞いを詳細に調べたところ、発光スペクトルの温度依存性、磁場依存性、円偏光度において、高エネルギー側と低エネルギー側の両者のピークで異なる振る舞いが観測された。特に低エネルギー側のピークでは、発光ピークエネルギーの大きな温度依存性、ゼーマン分裂幅の減少、円偏光度の増大といった、特異な振る舞いが観測された。このような低エネルギー側のピークの振る舞いは、量子ドット中での磁気ポーラロン効果により定性的に説明され、希薄磁性半導体低次元構造に起因する新たな効果が、本研究で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 自己組織化量子ドットで観測されることが明らかになった。