クラスタイオンビーム法による$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜の磁気光学効果

山口大学工学部 電子工学科
小柳 剛，松原 覚衛

§1．はじめに

三元化合物である$Cd_{1-x}Mn_xTe$は半磁性半導体（semimagnetic semiconductor），または希薄磁性半導体（diluted magnetic semiconductor）と呼ばれ，最近注目を浴びている材料である[1)-3)]．この新しい材料は結晶中のMn^{2+}イオンの3d電子と伝導電子とのスピン交換相互作用のために半導体的な性質のほかに磁性体的な性質を示す．特に，$Cd_{1-x}Mn_xTe$ではこの相互作用により励起子準位の大きなゼーマン分裂による巨大なファラデー回転が観測されており[4)]，これを利用した光アイソレータが開発されている[5)]．一方，この材料はMnの組成によってバンドギャップなどのバンドパラメータが変化するという混晶半導体的性質の興味から，分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法[6),7)]，原子層エピタキシー（ＡＬＥ）法[8)]などによって，エピタキシャル成長薄膜および超格子構造が作製され，この物質に対する関心が高まってきている．しかし，薄膜での磁気光学効果についての研究はほとんどなされていない．

筆者らはこれまでクラスタイオンビーム（ＩＣＢ）法によりサファイア基板上に成長した$Cd_{1-x}Mn_xTe$エピタキシャル薄膜，および多層構造薄膜の磁気光学効果について研究を行ってきた[9)-12)]．ＩＣＢ法は従来の熱平衡状態下での薄膜形成法と異なって，塊状原子集団（クラスタ）をつくり，それをイオン化加速することによってクラスタに運動エネルギーを与えて蒸着する非熱平衡状態下での薄膜形成法である．したがって，この薄膜作製法は低基板温度での結晶成長が可能であるばかりでなく，特定軸への優先配向をもち，機械的強度，電気的，光学的特性の優れた蒸着膜が得られる特徴がある．本稿では，ＩＣＢ法によりサファイア基板上にエピタキシャル成長した$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜の磁気光学特性の測定結果を示し，それについての理論的な解析結果を述べる．また，ＩＣＢ法により作製した$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層構造薄膜の磁気光学特性の結果についても述べる．半磁性半導体の超格子構造は新しい光機能素子への応用が期待されるばかりでなく，２次元構造での磁性イオンと伝導電子とのスピン交換相互作用の観点からも興味がもたれる．

§2．実験方法

$Cd_{1-x}Mn_xTe$の薄膜の作製は，CdTeおよびMnTeの化合物をそれぞれ２つのるつぼより同時に蒸着して基板上で反応させる２-クルーシブル方式で行った．使用した基板は(0001)面のサファイアを用い，作製条件はCdTeクラスタのみをイオン化し，イオン化用電子電流I_e=100mA，加速電圧V_a=5kV，基板温度T_s=300℃である．なお，蒸着中の真空度は5×10^{-6}Torrである．多層構造薄膜の作製にはCdTeと2つのMnTeの合計3元のクラスタイオン源を用い，一方のMnTeクラスタビームのみをシャッターにより開閉することによって組成の

異なる多層薄膜を作製した．

ファラデー回転の測定は膜面に垂直に光を入射させ，印加磁界5kOe，室温と液体窒素温度で，800～450nmの波長で行った．

§3．実験結果と考察

3-1 $Cd_{1-x}Mn_xTe$エピタキシャル薄膜の磁気光学特性

サファイア(0001)基板上に作製した$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜は(111)方位にエピタキシャル成長をしており，Mn組成x（=0～0.77）によって格子定数aが6.49～6.35Åまで減少し，バンドギャップは1.5～2.7eVまで直線的に増加した．

図1は組成x=0.21，0.45，0.74の$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜の室温でのファラデー回転（ヴェルデ定数）分散特性である．どの組成に対してもバンド端付近で大きな分散特性を示し，組成xが増えるにしたがって，バンドギャップが増加することに対応して，分散の位置が高エネルギー側にシフトしている．また，分散ピークの大きさは組成xが増えるにつれて増加している．

図2はx=0.21の組成をもつ$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜の測定温度T=100，300Kで測定したファラデー回転分散特性である．分散の位置は測定温度が下がるにつれてバンドギャップが広がることに対応して，T=100Kで測定した分散特性の方が高エネルギー側にある．また，分散ピークの高さはT=300Kで測定した場合に比べてT=100Kの方が約2倍程度大きくなっている．

これらの結果について理論的に考察を行う．$Cd_{1-x}Mn_xTe$のファラデー効果は励起子準位の大きなゼーマン分裂によるもので，このゼーマン分裂は摂動法によって求めることができる[13)-16)]．磁界中での励起子の有効ハミルトニアンHは次式で表わされる．

$$H = H_s + H_{Mn} + H' \qquad (1)$$

ここで，H_sは磁界が存在しないときの励起子のハ

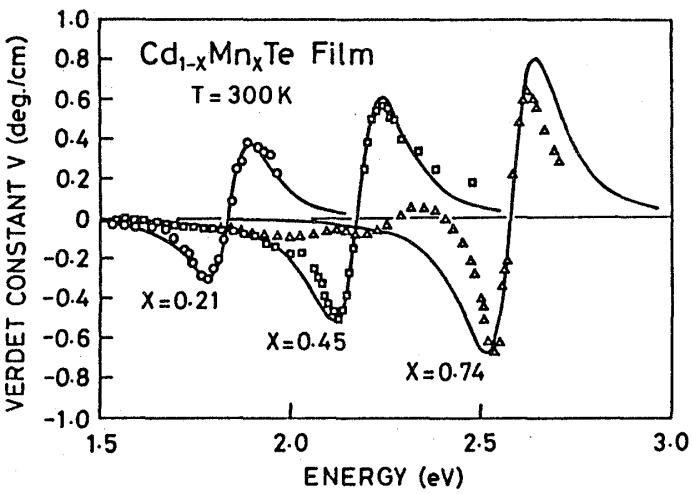

図1．組成の異なった$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜のファラデー回転分散特性．実線は計算結果．

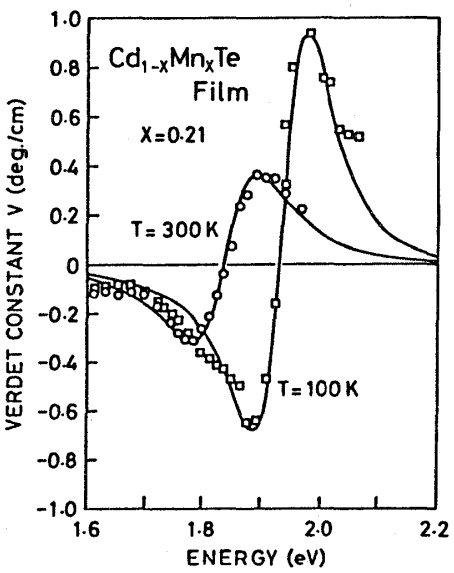

図2．異なる温度での$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜のファラデー回転分散特性．実線は計算結果．

ミルトニアン，H_{Mn}はMn^{2+}イオンの3d軌道の電子と伝導帯，価電子帯との電子とのスピン交換相互作用によるハミルトニアンであり，これらは主に励起子準位のエネルギーを決定するHの非摂動項である．H'は価電子帯の異方性やスピン軌道相互作用，電子正孔交換相互作用によるハミルトニアンで，磁界中での励起子準位のエネルギーに影響を与えるHの摂動項である[15]．H_{Mn}は半磁性半導体特有の項であり，この相互作用のために伝導帯のΓ_6バンドが±3A，価電子帯のΓ_8バンドが±B，±3Bとにゼーマン分裂する[13]．ここで，A，Bは

$$A = M\alpha / 6 g_{Mn} \mu_B$$
$$B = M\beta / 6 g_{Mn} \mu_B \qquad (2)$$

で表わされ，磁化Mに比例する．この式で，α，βはそれぞれΓ_6，Γ_8バンドの伝導電子の交換積分，g_{Mn}はMn^{2+}イオンのg因子，μ_Bはボーア磁子である．$Cd_{1-x}Mn_xTe$は40K以上ではすべての組成範囲で常磁性体であり，磁化Mは次のキュリー・ワイスの法則を満たす[17]．

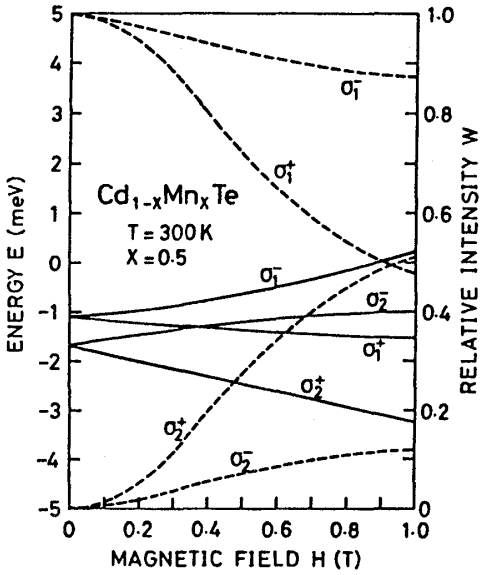

図3．$Cd_{1-x}Mn_xTe$の遷移エネルギーE_i^j（実線）と振動子強度W_i^j（点線）の磁界依存性．

$$M = \chi H = \frac{C_0 x}{T + \Theta x} H \qquad (3)$$

ただし，キュリー定数C_0x，キュリー温度Θxは組成xに比例する．したがって，$Cd_{1-x}Mn_xTe$の伝導帯および価電子帯のゼーマン分裂は組成や温度によって変化する．

H_{Mn}により伝導帯，価電子帯の縮退は解けるために，励起子の全ハミルトニアンを非縮退の二次の摂動法により解くことができる．図3は摂動法によって求めた$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$のσ偏光（ファラデー配置）の遷移エネルギーE_i^j（実線）と相対的な振動子強度W_i^j（点線）の磁界依存性の計算結果である[12]．この図から明らかなように，磁界が増加するにつれて，電子正孔相互作用によって分裂した励起子準位がさらにゼーマン分裂して，その分裂が増加していくことがわかる．この分裂の大きさは$x=0.5$で$Cd_{1-x}Mn_xTe$の母結晶であるCdTeに比べて70倍程度大きい．また，磁界を印加していない状態ではσ_2偏光の遷移は禁止されているが，磁界を印加するとそれが許容されてくる．

ファラデー回転は励起子準位への磁気光学遷移による左回りおよび右回り円偏光に対する屈折率$n^{\pm}$の差から求められる．この磁気光学遷移による複素誘電率$\varepsilon^{\pm}$は次式のローレンツ型の分散を示すとする[18]．

$$\varepsilon^{\pm}(E) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i} \frac{4\pi\beta_i^j}{E_i^{j2} - E^2 + jE\Gamma_i} \qquad (4)$$

ここで，$4\pi\beta_i^j$は振動子強度，E_i^jは励起子準位への遷移エネルギー，Γ_iはこの分散のエ

ネルギー幅を表わす定数であり，$4\pi\beta_{\xi}$は相対的な振動子強度W_{ξ}に比例する（$4\pi\beta_{\xi}=CW_{\xi}$，C：比例定数）．この式から求まる屈折率$n^{\pm}$から励起子によるファラデー回転が求められる．実際のファラデー回転は励起子による回転のほかに，バンド間遷移による回転も考慮する必要があるが，バンドギャップ付近ではこの効果は励起子による効果に比べてはるかに小さいので，この効果を無視した．

図1に組成の異なった$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜の室温でのファラデー回転分散特性の計算結果を測定結果と共に実線で示してある．この計算で用いたCおよびΓ_{ℓ}はどの組成に対しても一定とした．この図からわかるように，得られた計算結果はどの組成に対してもかなりよく測定結果に一致している．ただし，分散より低エネルギーでの不一致は，干渉による測定値の誤差のためと考えられる．また，$x=0.74$の試料については，2.3eV付近にMn^{2+}イオンのd-d遷移のためと考えられる小さな分散が見られ，その効果のために計算結果と測定結果があまり一致していないと考えられる．$x=0.21$の組成をもつ$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜のT=100，300Kでのファラデー回転分散特性の計算結果（実線）を図2に示してある．この場合もパラメータC，Γ_{ℓ}を調整することにより，計算結果を実験結果にかなりよく一致させることができる．

3-2 $Cd_{1-x}Mn_xTe$多層構造薄膜の磁気光学特性

多層薄膜の構造はサファイア基板上にバッファ層として$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$を約5000Å成長させた後に，井戸層として$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$，障壁層として$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$の多層薄膜を作製した．図4は$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$-$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$多層薄膜のX線回折パターンである．多層薄膜(111)面（n=0）からの回折ピークの両側にサテライトピーク（n=±1）が観測され，周期性が確認された．また，図4(a)，(b)の多層薄膜の周期Lはそれぞれ155，76Åとなり，これらの値は堆積速度から見積もった設定値とほぼ一致した．

図5はLCAOバンドモデル[19]によって求めた$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$-$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$多層構造のバンドダイアグラムである．$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$および$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$のバンドギャップはそれぞれ1.64，2.17eVであり多層構造にすることによって価電子帯は平坦であるが伝導帯においてはバンドが不連続となり$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$層は電子に対して大きな井戸層を形成している．

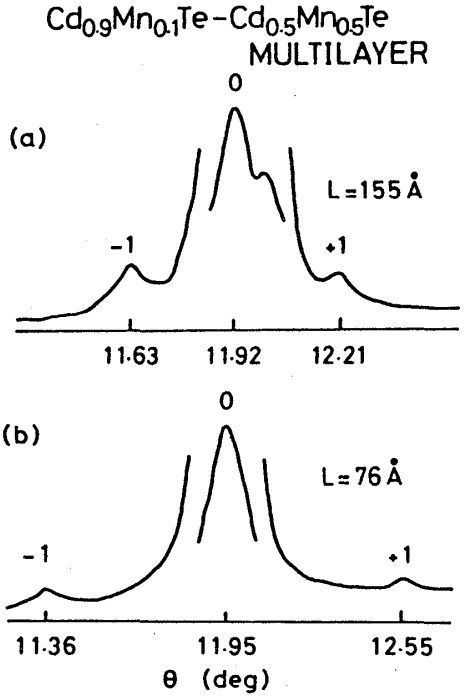

図4．$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層薄膜のX線回折パターン．

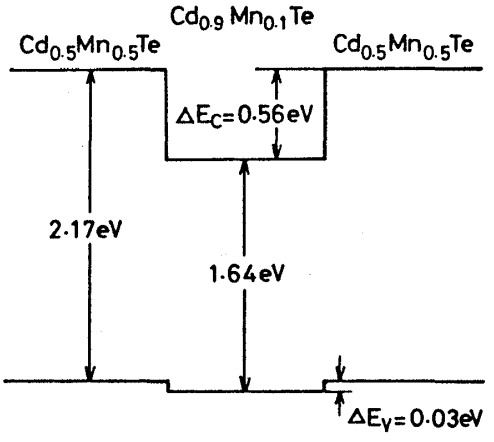

図5．$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層構造のバンドダイアグラム．

磁気光学的特性として，$Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$-$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$多層薄膜のファラデー回転分散特性を測定した．多層薄膜の分散特性は井戸層，障壁層のそれぞれの層のバンド端付近においてファラデー回転の分散のピークが現れており，それぞれの層の回転角を足し合わせた形になっている．しかし，井戸層の厚さを変化させた場合，障壁層に対する分散の位置は変化しなかったが，井戸層に対する分散の位置は変化した．図6は障壁層の厚さを40Åと一定とし，井戸層の厚さを変化させた場合の井戸層に対するファラデー回転分散特性である．井戸層の厚さが減少するにつれて分散のピークの位置が高エネルギー側へシフトし，ピークの高さも増加している．

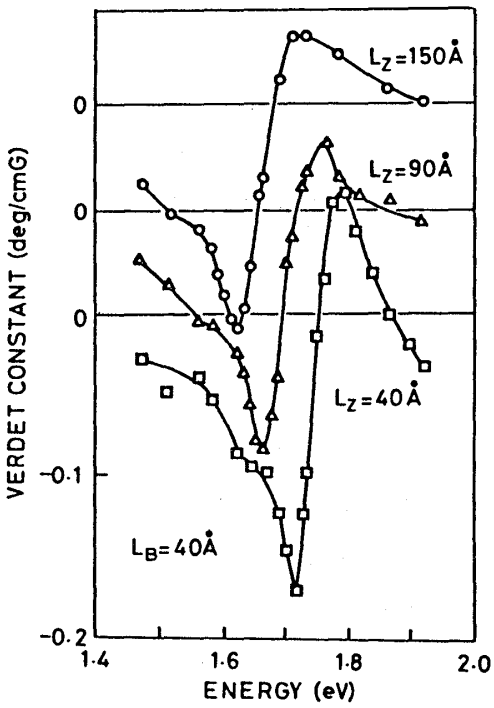

図6．$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層薄膜のファラデー回転分散特性．

このピークの高さを井戸層の厚さに対して示したのが図7である．ただし，ピークの高さは井戸層の厚さだけで計算している．これからもわかるように，ファラデー回転分散のピークの高さは単層薄膜よりも大きくなり，井戸層の厚さが減少するにつれて増加している．これはファラデー回転が励起子準位の振動子強度に比例し，超格子構造においては井戸層の厚さが薄くなるにつれてその振動子強度が増加する[20]ことで説明できる．すなわち，井戸層の厚さが薄くなるにつれて振動子強度が増加し，それにともなってファラデー回転分散ピークの高さが高くなったと考えられる．

図8は多層薄膜のファラデー回転分散ピークの位置を井戸層の厚さに対して示したもので，井戸層の厚さが薄くなるにつれて分散ピ

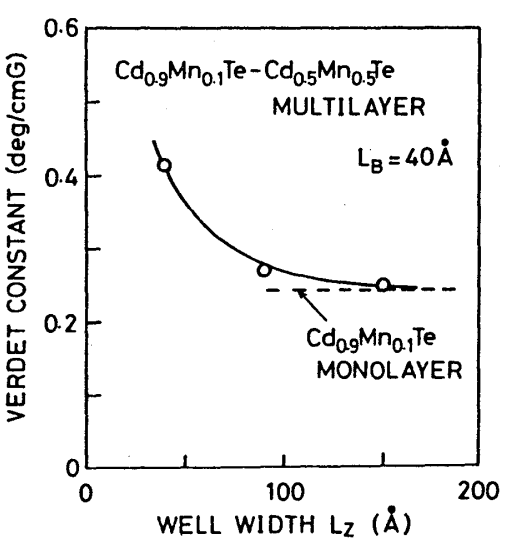

図7．$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層薄膜のファラデー回転分散ピーク値の井戸幅依存性．

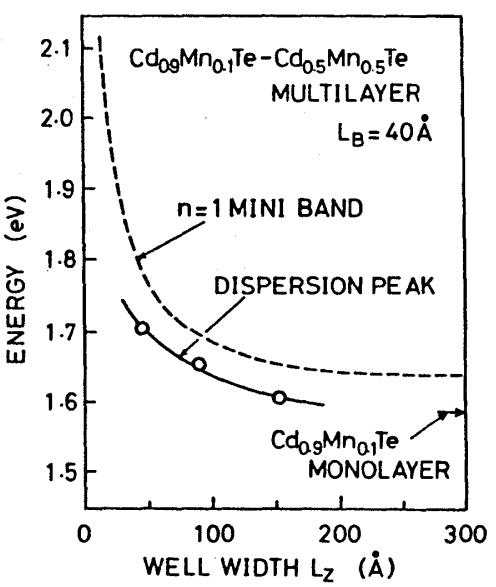

図8．$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層薄膜のファラデー回転分散ピーク位置の井戸幅依存性．

ークは高エネルギー側へシフトしている．実線は図５のバンドダイアグラムを基にしてクローニッヒ・ペニーモデルより計算して求めたｎ=1のミニバンドエネルギーの位置を示したものである．分散ピークの位置の変化はミニバンドエネルギーに平行して変化しており，ファラデー回転の分散は基礎吸収端で起こることから，多層薄膜の回転分散は多層薄膜の吸収端であるｎ=1のミニバンドエネルギー付近で起こっているものと考えられる．

§４．まとめ

ＩＣＢ法により$Cd_{1-x}Mn_xTe$薄膜を作製し，その磁気光学的性質を調べた．得られた結果から，ファラデー回転分散特性は組成と温度によって大きく変化することがわかった．これについて摂動法により求めた励起子準位の分裂から理論曲線を計算し，その結果は実験結果と良く一致した．このことから，$Cd_{1-x}Mn_xTe$のファラデー効果は励起子準位への磁気光学遷移で説明でき，その組成，温度依存性は励起子準位のゼーマン分裂を起こすスピン交換相互作用が組成と温度によって大きな影響受けるためであることがわかった．

また，ＩＣＢ法により作製した$Cd_{1-x}Mn_xTe$多層薄膜は良好な周期構造をもち，そのファラデー回転分散特性は井戸層が薄くなるにつれて井戸層に対する分散ピークが高エネルギー側へシフトし，かつピークの高さも大きくなることがわかった．これは伝導電子の井戸層への閉じ込めによる量子効果で説明できることがわかった．

参考文献

1) R.R.Galazka:Inst.Phys.Conf.Ser.,No.43,133(1979).
2) J.A.Gaj:J.Phys.Soc.Japan,49,suppl.A,747(1980).
3) J.K.Furdyna:J.Appl.Phys.,53,7637(1982).
4) J.A.Gaj,R.R.Galazka,and M.Nawrocki:Solid State Commun.,25,193(1978).
5) A.E.Turner,R.L.Gunshor,and S.Datta:Appl.Opt.,22,3152(1983).
6) L.A.Kolodziejski,T.Sakamoto,R.L.Gunshor,and S.Datta:Appl.Phys.Lett.,44,799(1984).
7) 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).
8) M.Pessa and O.Jylha:Appl.Phys.Lett.,45,646(1984).
9) T.Koyanagi,K.Matsubara,H.Takaoka,and T.Takagi:J.Appl.Phys.,61,3020(1987).
10) 渡辺，山野，小柳，松原：日本応用磁気学会誌,11,317(1987).
11) T.Koyanagi,T.Watanabe,and K.Matsubara:IEEE Trans.Magn.,MAG-23(1987) (in press).
12) 小柳，中村，山野，松原：日本応用磁気学会誌,12(1987) (in press).
13) A.Twardowski,M.Nawrocki,and J.Ginter:Phys.Status Solidi b,96,497(1979).
14) M.Z.Cieplak:Phys.Status Solidi b,97,617(1980).
15) K.Cho,S.Suga,W.Dreybrodt,and F.Willmann:Phys.Rev.B,11,1512(1975).
16) L.Swierkowski:Il Nuovo Cimento B,29,340(1975).
17) J.Spalek,A.Lewicki,Z.Tarnawski,J.K.Furdyna,R.R.Galazka,and Z.Obuszko:Phys.Rev.B,33,3407(1986).
18) S.Suga,T.Koda,and T.Mitani:Phys.Status Solidi b,54,393(1972).
19) W.A.Harrison:J.Vac.Sci.Technol.14,1016(1977).
20) Y.Masumoto,M,Matsuura,S.Tarucha,and H.Okamoto:Surface Sci.,170,635(1986).