

論文の内容の要旨

論文題目 「強磁場におけるII-VI族半導体量子構造の励起子に関する研究」

氏名 安平 俊伸

●序論

1970年代からの分子線エピタキシー(MBE)や有機金属気相成長法(MOCVD)など結晶成長技術の著しい発展によって、半導体では原子レベルで膜厚制御された量子井戸・超格子・変調ドーピング構造などの超構造が、容易に形成されるようになった。平面的な量子構造のみならず量子細線、量子ドットを作製する技術も進歩し、それらの物性も明らかにされつつある。これまでの半導体量子構造の研究の多くはGaAsなどを典型例とするIII-V族の半導体を対象とした研究が中心であったが、近年において、同様の試みをII-VI族半導体において実行するという研究例が多々報告されつつある。II-VI族半導体の最大の特徴としては、幅広くバンドギャップを占めるということがあげられる。たとえば、0 eVのバンドギャップをもつHgTeからはじまって、ZnSでは3.8eVであることからわかるように、遠赤外の領域から可視領域、そして紫外の領域へとII-VI族半導体を組み合わせて混晶を作成することで広いエネルギー領域での光学デバイスへ応用される可能性があり、実際HgCdTeは赤外センサーとして広く使用されている。ここへ量子構造を導入することで、さらに複雑な物性制御の可能性が開かれるのである。III-V族半導体と同様に平面的な量子構造の作製技術は進歩し、近年では量子細線、量子ドット等の超微細構造の作製も手がけられ、将来の可視光量子ドットレーザーなどへの期待が高まっている。

また、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 、 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ に代表されるような半導体中に磁性イオンをドーブした希薄磁半導体と呼ばれる系は、良質な結晶成長が可能であったために、歴史的にはII-VI族半導体をホスト結晶とした系の研究が盛んに行われてきた。希薄磁性半導体は、半導体としての性質に加え磁氣的性質を兼ね備えた物質であり、磁場下においては磁性イオンの効果により巨大ゼーマン分裂、巨大ファラデー回転といった特有の磁気光学効果が現れることで知られている。つまり、磁性オンのドーブにより、磁場によっても結晶の性質を制御できることが可能になるのである。以上の意味において、II-VI族半導体に対して工学応用に向けた様々な可能性が考えられるため、その基礎的な研究データの獲得は重要な意義を持つものであると考えられる。

●研究目的

近年、量子ドットの作製方法として歪みを利用することで量子ドットを自然に形成させる自己組織化という方法が注目を浴び、II-VI族半導体においては研究は始まったばかりの段階である。形状としては確認できているドット構造の中において、実際にそこに三次元的に量子的な閉じ込め状態が実現しているかという問題に関する理論的、実験的な考察はほとんど皆無であるというのが現状であるため、具体的にCdSe/ZnSe、CdTe/ZnTe II-VI族半導体量子ドットを研究対象として取り上げ、三次元的な量子閉じ込め状態が実現しているかに関して、強磁場下における発光スペクトルを通じて、詳細な研究を行う。

また、これまでバルクにおいて盛んに研究されてきた希薄磁性半導体をナノスケールサイズの低次元化構造にした場合、バンドの閉じ込め効果により波動関数が変化するため、バンド電子と磁性イオンとの相互作用が系のサイズに依存し、またバルクとは異なった新たな現象が生まれる可能性が理論的にも予測されている。希薄磁性半導体量子井戸 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y$ を研究対象とし、量子サイズ効果によって制御された半導体のp軌道と磁性イオンのd軌道の混成がどのような低次元化による効果を受けるのか、そしてその性質はバルクと比べてどのようにちがってくるのか、強磁場下における励起子の発光スペクトルを通じて、詳細な研究を行う。

以上を本研究の目的とし、強磁場・高圧・低温の極限的な環境下での発光スペクトルの研究を行った。

● CdSe/ZnSe量子ドットに関する実験結果と考察

強磁場下における発光スペクトルの測定に際し、試料中のドットサイズがことなる二つの量子ドット試料 (EK34, EK9) と wetting layer の性質を観測するための参考としての量子井戸 (EK44) を用意した。試料成長のプロセスの違いから、EK34の試料平面内に存在する平均的なドット形状は、EK9のそれよりも大きいと考えている。大きなドットのEK34と量子井戸に対して、磁場を試料表面に垂直 (Faraday 配置) に加えた場合の発光ピークのエネルギーシフトを、励起光として無偏光のArイオンレーザー351nmラインを用いて4.2Kで測定すると、いずれの試料も反磁性シフトを反映した高エネルギーシフトを示した。しかし、ドットのサイズの小さなEK9の発光ピークの磁場依存性は図1に示すように、ピークは磁場と共に低エネルギーシフトをし、発光強度も磁場と共に減少しているという特異な現象が観測された。これは通常の反磁性シフトの描像では説明できない結果である。この特異な磁場依存性に関して、組成の揺らぎに起因するバンドギャップの揺らぎの効果が励起子のダイナミクスに与える影響を考慮し、GaInAs合金の発光スペクトルの形状を励起子の輻射再結合寿命をパラメータとして記述したSchubert等(P.R.B 34 (1986) 2991)によるモデルを用いて、この磁場下における低エネルギーシフトを解析した。0Tと40Tにおける発光スペクトルの形状に関して、このモデルを適用すると、磁場の影響で輻射再結合寿命が延びるという結果を得た。電子とホールが空間的に離れている場合、磁場の下では励起子の輻射再結合寿命が延びるという実験結果の報告(P.R.B 60 (1999) 8753)があり、ドットのサイズの小さなEK9の試料では、電子と正孔が試料内部に存在する欠陥や歪みなどの影響で空間に離れた結合をしており、そのため磁場下において、輻射再結合寿命が延びるという空間的に離れた励起子状態を形成しているのではないかと考えている。また、発光スペクトルの温度依存性に関して、ドットの大きさの違いによって大きく異なった結果が得られ、大小のドットにおいて、その励起子の閉じ込めの様子が異なっている可能性を示唆し、CdSe/ZnSe量子ドットにおいては、形状として確認できるドットには、それほど強い三次元的な束縛状態を実現することができないという可能性を示した。

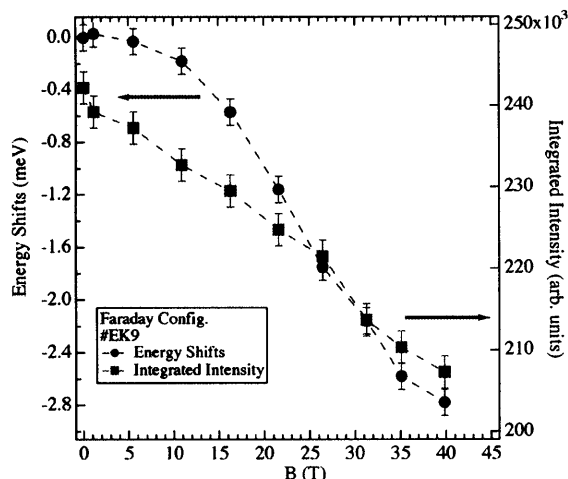


図1. Faraday配置におけるPLエネルギーシフトと発光強度の磁場依存性(CdSe/ZnSe dot)

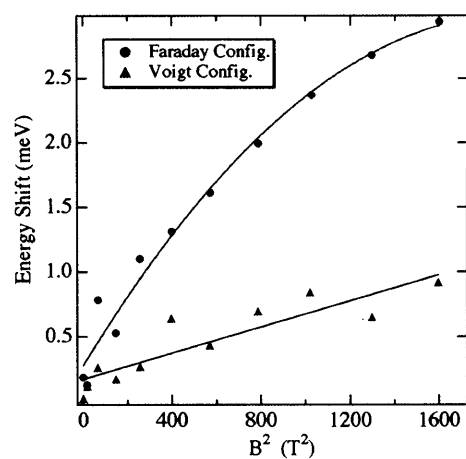


図2. Faraday配置とVoigt配置のシフト(CdTe/ZnTe dot)

● CdTe/ZnTe量子ドットに関する実験結果と考察

量子ドット試料およびその比較として、量子井戸試料を磁場下において測定した。励起光は無偏光のArイオンレーザー488nmライン、測定温度は4.2Kである。図3に示すのは、試料表面に垂直(Faraday配置)、平行(Voigt配置)で磁場を加えた場合の発光エネルギーの磁場依存性である。横軸は B^2 でプロットした。この試料に存在するドット形状は、AFMより観測されたデータから半径約20nm、高さ2.7MLである。二つの磁場配置でエネルギーシフトが異なることの理由として、励起子がそれぞれの磁場方位の下でサイクロトロン運動できる空間が、このドット形状の異方性に左右されたことを反映していると考えている。次にバルクにおいて観測されている効果が量子ドットという微細構造になった場合どのような変化を受けるのかを調べるために、圧力下における実験も行った。静水圧下の実験では、圧力と共にバンドギャップが開くことを反映した高エネルギーシフトが観測された。発光ピークシフトの静水圧力依存性は $dE/dP = 87.2$ (meV/GPa)と求められ、バルクで報告されている圧力依存性 $dE/dP = 64.5$ (meV/GPa)よりも若干大きな結果が得られた。静水圧と磁場を組み合わせた環境での発光スペクトルの測定では、圧力(0.6GPaまで)を加えた状態では、そのエネルギーシフトの磁場依存性がわずかながら $B < 10T$ において低エネルギー側にシフトする傾向を確認した。一軸方向の圧力と磁場を組み合わせた実験では、この低磁場領域での低エネルギーシフトがさらに顕著に観測された。発光スペクトルが低磁場領域で一度低エネルギー側へシフトし、強磁場領域で高エネルギーシフトに転ずるといった実験結果は、GaAsの二重量子井戸において、電界でバンド構造を曲げ、空間的にindirect結合実現させた励起子からの発光スペクトルの磁場依存性で報告されている結果と全く同じ振る舞いである(Solid State Commun. 113 (2000) 437)。これを考慮すると、圧力を加えるとCdTe/ZnTe量子ドットの励起子は空間的に離れた結合へと変化している可能性が唆されていることになるが、一軸応力下では、量子ドットの発光ピークが約0.2(GPa)で分裂する現象が観測されており、そのような励起子の状態が変化していることを反映したものだと考えている。

● $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$ (希薄磁性半導体量子構造)に関する実験結果と考察

希薄磁性半導体は、半導体のバンド電子(s,p)と磁性イオンのd電子が相互作用(sp-d交換相互作用)するため、その磁性イオンの影響で希薄磁性半導体に特有な巨大ゼーマン分裂と呼ばれる非常に大きなゼーマン効果を示す。図4は、ほぼ同じ井戸幅(25Å,54Å,140Å)を持つMn 4.9% Mg 37%の試料とMn 0% Mg 37%の発光スペクトルの磁場依存性をプロットしたものである。測定は4.2Kで励起光として、無偏光の514.5nmを用いた。得られた結果に対して、現象論的に強磁場領域における巨大ゼーマン分裂を表現する式を用いて解析を行うと、井戸幅の減少と共に孤立する磁性イオンが増加するという傾向をしめし、また井戸幅の減少と共にsp-d交換相互作用定数が減少する振る舞いも確認した。次元性の減少にともない

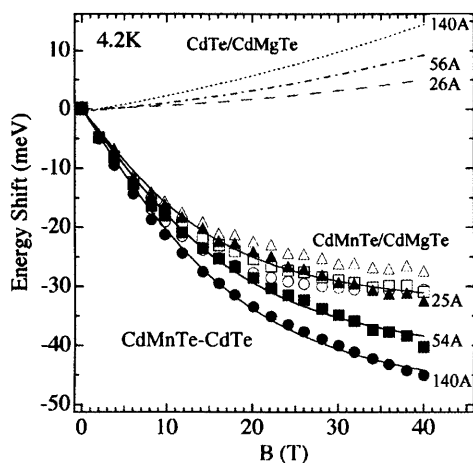


図3. $Cd_{0.951}Mn_{0.049}Te/Cd_{0.63}Mg_{0.37}Te$ エネルギーシフトの磁場依存性

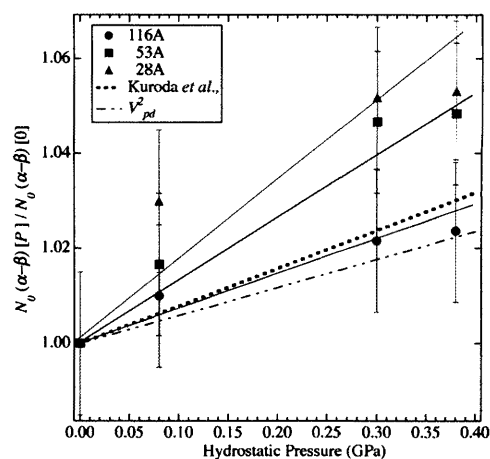


図4.sp-d交換相互作用定数の静水圧依存性

$sp-d$ 交換相互作用定数が減少することは、A. K. Bhattacharjee (P. R. B Vol. 58 (1998) 15660)が、理論的に予測しており、実験的に観測する事ができた。

更に低温の1.5Kにおいて発光スペクトルの磁場依存性を測定すると、バルク結晶で報告されている磁化過程に現れるステップ状の変化を観測した。45Tまでの測定で、ステップに対応するピークのとびを4ヶ所観測した。ステップの磁場位置から、最隣接の磁性イオン間の $d-d$ 交換相互作用を求め、いずれの井戸幅でも、バルクで報告されている文献値とほぼ同じ値であり井戸幅依存性は確認できなかった。

次に静水圧と強磁場を組み合わせた環境下において発光スペクトルの測定を行った。同様に巨大ゼーマン分裂を表現する式を用いて、圧力下での発光スペクトルの磁場依存性について解析を行った。図4に示すのは、 $sp-d$ 交換相互作用の圧力依存性の結果である。比較的広い井戸に関しての圧力依存性は、バルクCdMnSeで報告されている圧力依存性とよく一致したが、井戸幅が狭くなるとその傾きが大きくなり、傾きが大きくなる傾向が確認できる。

ここで、 $sp-d$ 交換相互作用が井戸幅に依存する実験結果、および $sp-d$ 交換相互作用の圧力依存性が井戸幅によって異なるという実験結果を説明するために、ヘテロ構造における界面の影響について考察した。界面近傍では、Mn-Te-Mnの結合(p 軌道と d 軌道の混成)の様子がバルク状態とは異なっていることが予想される。交換相互作用定数は、このMn-Teのボンド長やボンド角によって記述されるものであるため、界面近傍の $sp-d$ 交換相互作用定数はバルクなどで報告されている値とは異なっている可能性を考えた。結晶中の原子の配列は、井戸幅に大きく依存すると考えられるために、 $sp-d$ 交換相互作用が井戸幅に依存する実験結果は、界面の影響による効果を実験的に観測したものであると考えている。また、界面近傍におけるボンド長およびボンド角の変更は、バルク状態と比較して、構造的に歪んでいることが予想される。これまでに、静水圧によって構造的な歪みが緩和されたという可能性を示す実験結果(H. Yokoi et al., Proc. 23rd Int. Conf. on the Phys. of Semicond., (1996) 2039)が報告されており、狭い井戸ほど結晶構造に大きな歪みを持ち、静水圧の効果によってそれらが大きく緩和されるため、実効的に圧力の効果が大きく現れたものと解釈している。

●まとめ

II-VI族半導体の低次元構造において、励起子発光を通じ、強磁場・高圧下の環境の下研究を行った。本研究で明らかになったことは以下のである。

磁場における研究例の非常に少ないII-VI族半導体量子ドット (CdSe/ZnSe, CdTe/ZnTe) について、ドット内部における量子閉じ込め状態に関する研究を行った。ドット内部における励起子の波動関数の分布について考察し、励起子に対する三次元量子閉じ込めはそれほど強くなく、ドットの形状サイズが小さくなるほど量子閉じ込め状態が実現しないという結果を示した。この結果は、将来のドットデバイス開発への重要な基礎データとなる筈であり、強力な三次元閉じ込めを実現する量子ドットの研究への動機になるものだと考えられる。希薄磁性半導体低次元構造の研究においては、井戸層として希薄磁性半導体考えた、 $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$ 系において、 $sp-d$ 交換相互作用定数の次元性に関する研究を行った。 $sp-d$ 交換相互作用は、井戸幅(次元性)に強く依存することが示された。低次元構造においては、バルクとは異なり、界面の効果を検討する必要があることが示された。この結果は、実験結果に対する理論的解釈を研究する動機となると考えられると同時に、将来的に半導体中でスピンを制御していくスピニクス工学への重要な基礎データを与えるものだと考えられる。