

学 位 論 文 題 名

Decay Profiles of Mn^{2+} Photoluminescence in CdMnTe (CdMnTe における Mn^{2+} 発光の減衰特性)

学位論文内容の要旨

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は半磁性半導体のひとつで、CdTeのCdサイトにMnがランダムに置換されてつくられる。結晶構造はMnの濃度が70%までは閃亜鉛鋼型構造、100%ではNiAs構造、70%から100%以下まではこれら2つとウルツ鉱型構造の混晶になっている。格子定数はMnの濃度がふえるに従って短くなることが知られている。これはCd-Teボンド（ボンド長2.80Å）とMn-Teのボンド（ボンド長2.75Å）の数の割合によって決まる。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のバンド構造は正確には決められていないが、CdTeと同じようなバンド構造を持っていると考えられる。バンドは直接遷移型で、バンドギャップは、Mn濃度、温度、圧力等によって変わる。Mnの濃度の増加と共にバンドギャップは大きくなり、40%以上の濃度の試料ではMnのd-d遷移によるものと考えられる光吸収が観測される。その他、磁性イオン(Mn)が入ることにより、Mnの濃度と温度に依存して常磁性、スピングラス、反強磁性の磁気的性質を示す。

これまで、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のMn発光に関しては、発光ピークや線幅の温度、圧力、Mn濃度に対する依存性等の研究は多くなされてきたが、発光の時間分解、特にその非指数関数的な振る舞いに関する研究はあまり多くない。発光の非指数関数的な減衰はエネルギー伝達モデルによって説明されることがあるが、Mn発光の時間特性はこのモデルで説明ができない。

本研究では、Mn発光の時間特性を励起エネルギーや温度を変化させて測定し、非指数関数的な振る舞いの原因を探ることを目的とする。

まず、この実験に使われた試料の濃度は60%で、測定温度は2~90Kである。励起光はNd:YAGレーザーで励起された色素レーザーである。分光器と光電子増倍

管を用いて信号を検出し、デジタルオシロスコープとコンピュータで信号処理する。

いろいろな温度と励起エネルギーに対してMn発光の時間特性の測定結果を見ると、2Kでは、励起スペクトルのピークよりも低エネルギーの光で励起した場合にはスペクトルのどの部分においても発光曲線はほとんど同じであるが、ピークよりも高エネルギーの励起光を使った場合には、高エネルギー側にいくほど、指数関数的な減衰から離れていく。また、60Kにおいては励起エネルギーによらず、高エネルギー側で非指数関数的な減衰がみられる。これから、Mn発光の時間特性は励起エネルギー、観測エネルギー、温度に依存していることがわかった。しかし、90Kでは、Mn発光の時間特性は観測エネルギーに依存しない。そこで、スペクトルの各部分での時間分解測定から、時間分解スペクトルを求めてみると、Mn発光の時間特性の観測エネルギー依存性が大きいほどスペクトルのシフトが大きい。これから、発光の非指数関数性が、時間経過に伴うスペクトルのシフトに対応していることがわかる。そこで我々は時間分解スペクトルのピークのシフトの様子を指数関数でフィットして、その緩和時間と緩和が起こった後のピークエネルギーを求めた。各温度における緩和時間の励起エネルギー依存性をみると、緩和時間は10マイクロ秒のオーダーであり、励起エネルギーや温度の上昇と共に短くなっていくことがわかる。また、Mnが励起された直後と緩和の後のピークエネルギーを励起エネルギーに対して求めた結果では高エネルギー励起の2.4eVの励起エネルギーにおいては、励起直後のスペクトルの高エネルギー側に肩が現れるので、それを2つのガウス型の曲線でフィットして2つのピークエネルギーを得た。以前のGregusらによる連続光励起による測定では、Mnの吸収ピークより低エネルギーの光で励起した場合には、Mnの発光のピークは励起エネルギーと共にシフトするが、吸収ピークより高エネルギーの光で励起した場合は、発光ピークがシフトしないという結果が得られている。低エネルギー励起での発光のピークのシフトは、不均一分布の中の選択的励起によると解釈されたが、高エネルギー励起の場合の振る舞いはこれまで不明であった。我々の結果では、励起エネルギーに対する、緩和が起こった後のピークエネルギーの変化の様子はGregusらの結果とほぼ一致している。それに対して、励起された直後の発光ピークは、2.4eV付近まで励起エネルギーの増加に対応するシフトがみられる。この結果から、バンドギャップ以下の光による励起

の場合には、Mnはほぼ選択的に励起されているということがわかった。

以上をまとめると、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.6$) においてMn発光の減衰特性を測定した結果、その非指数関数性は、時間経過にともなう発光スペクトルのシフトに起因するものであることがわかった。また、時間分解スペクトルの解析から、Mnの励起状態は10マイクロ秒オーダーの時間でエネルギー緩和するが、その速さは励起エネルギーが大きくなるほど速くなり、また温度の上昇とともに速くなる。ただし、このエネルギー緩和のメカニズムについては不明な点が多く、解明には至っていない。また、以前の結果では、Mnの吸収ピークより高エネルギー側を励起した場合には、励起エネルギーの変化に対応する発光ピークの変化が観測されていなかったが、我々の結果から、バンドギャップ以下の励起エネルギーにおいては、Mnが選択的に励起されていることがわかった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 原 純一郎

副 査 教 授 榑 原 俊 郎

副 査 助教授 迫 田 和 彰

副 査 助教授 渡 辺 純 二

学 位 論 文 題 名

Decay Profiles of Mn^{2+} Photoluminescence in CdMnTe

(CdMnTe における Mn^{2+} 発光の減衰特性)

著者は多くの研究がなされてきているが、周期場中のブロッホ電子と局在 d 電子多重項が密接に関係した複雑さ等から解明のあまり進んでいない半磁性半導体中 d 電子励起状態の緩和に関する精密な研究を行った。

本論文では典型的な半磁性半導体である CdMnTe の d 電子多重項状態の最低の励起状態について精密な緩和過程の実験を行った。この実験は励起波長を多重項励起状態の裾からバンド間励起状態までの広い励起範囲、測定は多重項間発光 (Mn^{2+} 発光) のピークからその裾まで、また温度は 2 K から 100 K、励起直後から 100 マイクロ秒後と非常に広い範囲を統一的に測定を行い、d 電子の緩和過程を実験的に明らかにしたものである。すなわち多重項状態の励起が d 電子の吸収の頂以下のエネルギーでの励起ではある不均一サイトに属する状態の中に閉じた緩和がみられるが、d 電子吸収の頂以上の励起では緩和に 2 通りのものがあることが分かった。またこの一つの緩和はバンド間励起を行ったときにもみられる。この現象は d 電子の局在性と非局在あるいはバンド電子とのエネルギー移動を示す重要な結論ではないかと考えられる。

さらに発光が時間と共にエネルギー緩和するが、発光の積分強度が非常に弱い励起の極限でも非指数関数的に減少する事を実験的に示した。このことや Mn^{2+} 発光の半値半幅の温度依存性から、今まで考えられてきた異なるサイトにいる励起 d 電子の励起状態間の非輻射遷移による励起状態間のエネルギー移動では説明できないことを明らかにした。またエネルギー緩和の緩和時間が 10 マイクロ秒のオーダーと非常に長いことからエネルギー移動はスピングラスが安定な状態でも励起状態では周囲の d 電子の磁氣的相互作用による格子緩和を伴う磁氣的協力現象によるのではないかと推測している。これは励起子にみられる磁気ポーラロンや超放射状態とも関連する新しい励起状態の協力状態と考えられるもので理論的な今後の発展を促すものである。

このように本論文は典型的な半磁性半導体 CdMnTe 中の d 電子励起状態の緩和過程について精密な実験を行い、d 電子励起状態の緩和過程に磁気ポーラロンの協力現

象を含む緩和過程の新しい側面を付け加える実験結果を示した。またこの結果は緩和過程及びバンド電子と局在多重項電子のエネルギー移動の理論的な発展のきっかけとなるものである。

よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。