

学 位 論 文 題 名

Infrared Photoluminescence in CdMnTe

(CdMnTe における赤外発光の研究)

学位論文内容の要旨

半磁性半導体において、赤外領域に観測される発光の緩和過程が未知のままである。この緩和過程を明らかにすることは半導体中の磁性不純物の電子状態を理解する上でも重要であると認識される。本研究は、このCdMnTeの赤外発光を、温度変化、時間特性、及び、その励起スペクトル等を用いて、実験的に明らかにしようとしたものである。

主な半磁性半導体はII-VI族半導体に磁性原子を混入した化合物半導体である。母体半導体の結晶構造を保ったまま、陽イオンサイトにMnが置換した構造をとる。この結晶は、母体半導体の半導体特性と混入したMn原子の磁性を兼ね備えた物質である。そのため、磁性イオンに付随する磁性的性質が伝導帯や価電子帯の電子状態に反映されて、通常の半導体にはみられない数々の興味ある性質を示す。巨大ファラディ効果、巨大ゼーマン効果など、この系特有の現象が報告されている。理論的に半導体中のd電子状態を扱うには、従来二通りの理論的立場があった。一つは、3d電子はMnイオンに局在する近似の配位子場理論で、d-d遷移による光スペクトルをよく説明している。もう一つは、一電子近似であるバンド理論である。局所密度近似による第一原理計算により、3d電子状態を含めたバンド構造の計算が行われている。この近似ではd電子基底状態は価電子帯の頂より3eV低いところにある。また光電子分光の実験から、一電子近似で説明できない3d電子のサテライト構造が観測された。これらの矛盾を解決すべく配置間相互作用モデルによる計算が行われている。しかし、この計算では格子緩和を含む局在状態まで言及されていない。

本研究で取り上げるCdMnTeには三種類の発光が観測される。一つはMn濃度の増加と共に高エネルギーへ線形に変化する。この発光はバンド間遷移に付随したものである。あと二つは、Mnを混入により観測される発光で、2eVと1.2eV付近に観測される。2eVの発光(Mn発光)は、バンド間遷移のエネルギーがこのエネルギーより大きいときに見られ、 Mn^{2+} イオンによる局在したd電子のd-d遷移発光であると考えられている。最近、この発光について選択励起による発光エネルギー位置の変化が見いだされた。このことはMnの周囲の状態が発光に大きく関係していることを意味する。また、励起されたMnは局在状態の中で緩和していることが調べられている。1.2eVの発光(赤外発光)は、Mn発光と強い相関がありこのことから、この二つの励起状態の間には障壁が存在することが明らかにされている。しかし赤外発光は、1.2eVという赤外領域で発光し、またその強度も微弱であることから実験的に観測が困難で精密な実験研究はない。本研究では、赤外発光を詳細に測定し、緩和過程を明らかにする。

Mn発光は、バンドギャップがMnのd-d遷移吸収エネルギーより大きい時(高濃度)に観測される。しかし、バンドギャップが小さい時(低濃度)にMn発光は観測されないが、赤外発光は観測されている。この低濃度で赤外発光について、高濃度の場合と比較するため、発光スペクトルの温度依存性を測定した。発光スペクトルの幅の温度依存性は、赤外発光が、高濃度の時と同じく局在した状態からの発光であることを

示唆している。しかし、発光強度の温度依存性では、高濃度の時とは異なり、温度が高くなると一旦強くなる変化が見られなく、温度上昇とともに弱くなるのみである。このことから緩和過程においてバンド励起から直接赤外発光の励起状態へ緩和するのみで、d 励起状態を経由しないと推測される。

また帯間エネルギーとMn吸収のエネルギーの大小で、赤外発光の緩和過程がどのように変化するかを知るために、赤外発光の励起スペクトルのMn濃度依存性を測定した。高濃度では励起スペクトルのピークは、Mn吸収エネルギー付近にある。一方、低濃度ではバンドギャップ付近に頂があり、Mn吸収エネルギー近傍には構造がない。この結果から低濃度のとき帯間励起が緩和過程に重要な励起状態であると結論した。

赤外発光に至るまでのエネルギー緩和を明らかにするために、励起エネルギーをMn吸収エネルギーからバンドギャップまで変え、赤外発光強度の時間特性の測定をした。高Mn濃度の試料についてMn吸収エネルギー付近の励起では、赤外発光強度の時間特性には、光励起後比較的ゆっくりとした数マイクロ秒の立ち上がりが存在するのに対し、帯間エネルギーより高エネルギーでの励起では、装置で決まる非常に速い立ち上がりとなる。これらをレート方程式を用いて解析した。これにより速い立ち上がりは、バンド励起状態から赤外発光励起状態への速い緩和であることがわかった。上記のように光励起から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和過程には、Mn発光励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和と、バンド励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和の二つの過程が存在することを明らかにした。低濃度の試料では高濃度のときのバンドギャップより高エネルギーでの励起と同様な時間特性が観測され、これにより低濃度での赤外発光がバンド励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和により支配されていることを明らかにした。

以上の様に、バンド励起から赤外発光の励起状態への緩和過程が明らかになった。このことは赤外発光が大きい格子緩和を伴った発光であるので一電子励起と緩和を伴った多重項励起を扱った統一的理論の発展の必要性を指摘している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	中原 純一郎
副査	教授	大川 房 義
副査	教授	榊 原 俊 郎
副査	助教授	迫 田 和 彰
副査	助教授	小野寺 彰

学 位 論 文 題 名

Infrared Photoluminescence in CdMnTe

(CdMnTe における赤外発光の研究)

近年、半導体に磁性原子を混入した半磁性半導体の発光に関して研究が盛んに行われている。しかし、その多くは、バンドに付随した励起子等の研究を目的としており、d電子の励起状態について研究を目的とするものは少ない。赤外領域に観測される発光(赤外発光)は、実験的困難性から、研究も少なく、その緩和過程の詳細は未解決である。この赤外発光は、理論上では第一原理計算や、配置間相互作用を取り入れた計算でも予想されない発光でもある。最近、温度変化の詳細な実験から、Mnのd-d遷移発光と赤外発光には強い温度相関があり、赤外発光は大きな格子変位を伴ったd電子の励起状態からの発光であるというモデルが提案されている。このような現況にある赤外発光に関し詳細に研究することは、半導体中の不純物の研究や励起状態の緩和過程の研究、さらには、光誘起原子移動の研究に関する新たな知見を得る可能性を秘めているという点で重要である

本論文は、CdMnTeの赤外発光の詳細を、発光幅と強度の温度変化、時間特性の励起エネルギー依存性と濃度依存性、及び、励起スペクトルを用いて、実験的に明らかにしようとしたものである。

著者は、CdMnTeにおいて発光の励起スペクトルと、時間特性の結果から、モデルを立て、赤外発光への励起状態には二種類のエネルギー緩和過程が存在することをレート方程式による解析から明らかにした。一つはMn発光励起状態から赤外発光励起状態への緩和過程、もう一つは、バンド励起状態から赤外発光励起状態への緩和過程である。Mn発光は、バンドギャップがMnのd-d遷移吸収エネルギーより大きい時に観測されている。しかし、バンドギャップが小さい時にはMn発光は観測されず、赤外発光のみが観測されている。この低濃度で赤外発光スペクトルの温度依存性を測定し、発光スペクトルの幅の温度依存性は、赤外発光が、高濃度の時と同じく局在した状態からの発光であると結論している。一方発光強度の温度依存性では、高濃度とは異なり温度上昇とともに弱くなるのみである。このことから緩和過程においてバンド励起から直接赤外発光の励起状態へ緩和するのみで、Mn発光のd励起状態を経由しないと推測した。また帯間エネルギーとMn吸収エネルギー

一の大小で、赤外発光の緩和過程を明らかにするために赤外発光励起スペクトルのMn濃度依存性を測定し、高濃度では励起スペクトルのピークは、Mn吸収エネルギー付近にある。低濃度ではバンドギャップ付近に頂があり、Mn吸収エネルギー近傍には構造は見いだせないことを示した。これから、高濃度の時には主にMn吸収が赤外発光への緩和の出発点で、低濃度の時はバンド端吸収が緩和の出発点になっていることを明らかにした。

さらに赤外発光に至るまでのエネルギー緩和を明確にすべく、励起エネルギーをMn吸収からバンドギャップのエネルギーまで変え、赤外発光強度の時間特性の測定をした。この測定より高Mn濃度の試料についてMn吸収エネルギー付近の励起では、赤外発光強度の時間特性に光励起後比較的ゆっくりとした数マイクロ秒の立ち上がりが存在するが、帯間エネルギーより高エネルギーでの励起では、非常に速い立ち上がりであることを観測した。レート方程式を使い解析により速い立ち上がりは、バンド励起状態から赤外発光励起状態への速い緩和であることを明らかにした。上記のように光励起から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和過程には、Mn発光励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和と、バンド励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和の二つの過程が存在することを明らかにした。低濃度の試料では高濃度のときのバンドギャップより高エネルギーでの励起と同様な時間特性が観測し、これにより低濃度での赤外発光がバンド励起状態から赤外発光励起状態へのエネルギー緩和により支配されていることを明らかにした。

これらをまとめると、励起スペクトルと、時間特性の結果から、モデルをたて、赤外発光への励起状態には二種類のエネルギー緩和過程が存在することをレート方程式による解析から明らかにした。一つはMn発光励起状態から赤外発光励起状態への緩和過程、もう一つは、バンド励起状態から赤外発光励起状態への緩和過程である。

この様に著者は、d電子と強い温度相関がある赤外発光について、新たにバンドとのエネルギー緩和過程があることを明確に示した。これは、半導体のバンドと、半導体中のd電子の状態を理解する上で貢献するところ大なるものがある。また大きい格子緩和を含む電子励起状態の理論的发展の必要性を指摘した。

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。