分子線蒸着法による強磁性半導体 HgCr_2Se_4 薄膜の 作製およびその光吸収特性

高橋 聡* 小口 信行* 増本 剛*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 11 (1983), pp. 970-977

Preparation and Optical Absorption Spectra of Ferromagnetic Semiconducting HgCr_2Se_4 Thin Films

Satoshi Takahashi*, Nobuyuki Koguchi* and Katashi Masumoto*

Polycrystalline thin films of the ferromagnetic semiconductor HgCr_2Se_4 have been prepared for the first time on insulating MgAl_2O_4 single crystal substrates by molecular beam deposition and subsequent annealing with HgSe .

Measurements of absorption spectra for the thin films of HgCr_2Se_4 were made at 295, 95 and 25 K in the photon energy from 0.5 to 3.0 eV. It becomes evident that there exists an absorption band with a maximum at about 0.93 eV at 295 K. This absorption band shows a red-shift phenomenon, with decreasing temperature, corresponding to the transition from the valence band to the narrow conduction band which is caused by s-d interaction and s-d hybridization. Furthermore, we found that there exist other transitions with energy gaps of 1.20, 1.47 and 1.90 eV at 295 K.

As a result of this investigation we point out the possibility of making tunable lasers from this material.

(Received February 24, 1983)

Keywords : ferromagnetic semiconductor, HgCr_2Se_4 , thin film, molecular beam deposition, optical spectrum, tunable laser, polycrystal

I. 緒 言

スピネル型構造をもつ強磁性半導体 HgCr_2Se_4 は、他の同族化合物と同じようにキュリー点 (約 120 K) 近傍で、その光学的吸収端が温度の低下、あるいは外部磁場の印加に伴い低エネルギー側に大きく移動する赤方移動 (red-shift) 現象を示す⁽¹⁾⁽²⁾。これらの赤方移動を示す吸収の原因については、格子欠陥等の関与する局在した遷移⁽³⁾、Cr d 電子の準位の関与する電荷移動遷移⁽⁴⁾⁽⁵⁾および通常半導体と同様な価電子帯と伝導帯の間の帯間遷移⁽⁶⁾⁽⁷⁾などの種々の機構により説明がおこなわれてきた。

この現象の機構を、従来バルク試料によりえられている光学的吸収端 (室温で約 0.8 eV) より大きい光子エネルギーにおける光吸収スペクトルの測定により解明するために、 HgCr_2Se_4 の薄膜を作製することが望まれるがこの化合物では各構成元素間の蒸気圧が大きく異なること、 HgCr_2Se_4 は $\text{HgSe}-\text{Cr}_2\text{Se}_3$ の擬 2 元系において包析型状態図を持つと思われる⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ことおよび適切な溶剤が見出されていないことなどの理由により、 HgCr_2Se_4 の薄膜を、通常の蒸着法あるいは液相法などにより作製することは困難である。現在まで、 HgCr_2Se_4 を原料として、同族のスピ

ネル型 CdCr_2Se_4 単結晶基板上に、気相を介した Hg と Cd の相互拡散を利用した等温エピタキシャル法により、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 < x \leq 0.3$) 単結晶薄膜が得られているに過ぎない⁽¹⁰⁾。

本報告においては、分子線蒸着法により強磁性半導体 HgCr_2Se_4 の単相多結晶薄膜を初めて作製し、この薄膜をもちいて、 HgCr_2Se_4 の光吸収スペクトルを 0.5~2.5 eV の範囲で 295, 95 および 25 K の各温度について求め、赤方移動現象を示す光学的吸収端の成因に関して考察をおこない、この現象を利用した波長可変半導体レーザの可能性について検討をおこなった。

II. 実験方法

本実験における薄膜の作製は日電アネルバ製の MBE-830 型分子線エピタキシャル結晶成長装置をもちいておこなった。基板としては、 HgCr_2Se_4 と同じスピネル型構造をもち、 HgCr_2Se_4 の光学的吸収端近傍において十分透明である絶縁体 MgAl_2O_4 単結晶を (100) 面に平行に鏡面研磨した後、化学洗浄をおこなってもちいた。この基板を結晶成長装置内に入れ、 Ar^+ イオン・エッチングを 30 min おこない、表面の清浄化処理を施し、さらに到達真空度約

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

$6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ のもとで, 1173 K , 10 min の加熱清浄化処理をおこなった後, 真空のまま基板温度を室温まで下げた. Hg , Cr および Se の各分子線の原料として, それぞれ純度 5-ナインの HgSe , Cr および Se をもちいた. ここで HgSe および Se には抵抗加熱クヌッゼンセル, また Cr には電子線加熱するつばをもちいた. 薄膜堆積中, 基板へ入射する各分子線の強度は四重極型質量分析計により監視し, それぞれ所定の値に保持した. クヌッゼンセルの温度を約 370 K 以下の温度に長時間保持することは, 使用した温度調節器の性能上困難であること, また, これを 440 K 以上にすると, 結晶成長室内の真空度が約 10^{-2} Pa 以上になり, 結晶成長装置の排気イオンポンプの動作限界に達することのため, Hg の入射分子線強度を大きく変化させることは困難である. そこで, 本実験では, HgSe セルの温度を約 430 K に保ち, Hg の入射分子線強度を $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値に保持した[†]. Cr および Se の各入射分子線強度は, それぞれ $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ および $1 \times 10^{19} \sim 1.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲の種々の値に保持した. また基板温度は $292 \sim 473 \text{ K}$ の間の種々の値に保持した. 堆積した膜の厚さは多重反射干渉顕微鏡で測定した.

つぎに, これらの薄膜の結晶性を良くするため, 堆積させたままの薄膜と, 薄膜からの Hg または HgSe の蒸発損失を防ぐための HgSe 粉末 (重量 40 mg) を体積 $10 \mu\text{m}^3$ の石英容器中に互いに接触させずに置いて, 室温で $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で封入し, この石英容器を $373 \sim 1073 \text{ K}$ の間の種々の温度に保持して熱処理をおこなった. なお, ここで, HgSe 粉末は, 結晶成長装置の HgSe 用セルに, 薄膜堆積の際の原料と同じ HgSe 粉末 (Koch-Light 社製, 5-ナイン) を約 8 g 入れ, 四重極型質量分析計で Hg および Se の分子線強度を監視しながら焼鈍した粉末をもちいた. すなわち, この HgSe を加熱して 420 K に保持した場合, 初めは, Hg 蒸気が多量発生し, Hg と Se の分子線強度比が 10^6 以上に達するが, これを約 1 h 保持すると Hg 蒸気の量が減少し, Hg と Se の分子線強度比は約 10^2 の一定値になった. この試料を冷却後再び 420 K に加熱すると, 最初の加熱時のような多量の Hg 蒸気は発生せず, Hg と Se の分子線強度比が約 10^2 で一定という状態が再現した. なお, この焼鈍によりえられる粉末を X 線粉末回折により同定した結果, HgSe 以外の異相は含まれなかった.

これらの薄膜の結晶性については X 線回折および加速電圧 50 kV の反射電子線回折により調べ, また薄膜の組成については, X 線マイクロアナライザ (EPMA) およびスバッ

タリング・オージェ電子分光法により調べた. なお, ここで EPMA においては, CrCl_3 を輸送剤とする閉管式化学輸送法により作製した HgCr_2Se_4 単結晶⁽¹⁰⁾ を標準試料として, 電子線の加速電圧 20 kV および試料電流 $0.03 \mu\text{A}$ とした場合の薄膜および標準試料における HgMa , CrKa および SeLa 特性 X 線の強度より次の方法により組成を求めた. すなわち, 薄膜および標準試料におけるこれら特性 X 線の強度をそれぞれ I'_{Hg} , I'_{Cr} , I'_{Se} および $I_{\text{Hg}}^{\text{st}}$, $I_{\text{Cr}}^{\text{st}}$, $I_{\text{Se}}^{\text{st}}$ とした場合, 薄膜の組成を $I'_{\text{Hg}}/I_{\text{Hg}}^{\text{st}}$ などのように通常の方法で定義すると, 薄膜の厚さが $2 \mu\text{m}$ 以下で, これは EPMA の分析領域の深さ $Z_m = 1.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ⁽¹¹⁾ と同程度であるため, 薄膜の厚さによる誤差が含まれる. そこで, 分析領域の形状が, 直径 Z_m で深さが薄膜に等しい円筒形状であり^{††}, ここから発生する各特性 X 線の強度はこの円筒形状の体積に比例し⁽¹¹⁾, また $Z_m = C(V_0^{1.7} - V_K^{1.7})/(A/\rho Z)$ で表わされるため, 組成を $I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}} = I'_{\text{Hg}} \cdot I_{\text{Cr}}^{\text{st}}/I'_{\text{Cr}} \cdot I_{\text{Hg}}^{\text{st}}$ および $I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}} = I'_{\text{Se}} \cdot I_{\text{Cr}}^{\text{st}}/I'_{\text{Cr}} \cdot I_{\text{Se}}^{\text{st}}$ と表わすことにより薄膜の厚さを規格化できる. ここで C は定数, V_0 は電子線の加速電圧, V_K は注目している元素の臨界励起電圧, A , Z および ρ は分析領域の平均の原子量, 原子番号および密度である. また, ここで, 薄膜作製の際に基板としてもちいた MgAl_2O_4 における各構成元素の特性 X 線の波長は, いずれも HgMa , CrKa および SeLa 特性 X 線の吸収端の波長より長いので, けい光励起による 2 次 X 線の発生は無視できる.

薄膜の導電率, ホール係数および磁気抵抗は var der Pauw 法により $77 \sim 295 \text{ K}$ の温度範囲で測定をおこなった.

また, 薄膜の光吸収特性は, Perkin-Elmer E-1 型分光器をもちいて, 試料に垂直に光を入射させ, $0.5 \sim 2.5 \text{ eV}$ の光子エネルギー範囲で, 295 , 95 および 25 K の各温度に試料を保持して測定した.

III. 実験結果および考察

1. HgCr_2Se_4 薄膜の作製

Hg および Se の各入射分子線強度をそれぞれ, 2×10^{21} および $2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値に保持し, Cr の入射分子線強度を $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の間の種々の値に保持して, 約 2 h 基板上に堆積させて得た薄膜の組成を Fig. 1 (a) に示す. また, Hg および Cr の入射分子線強度をそれぞれ 2×10^{21} および $2 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値に保持し, Se の入射分子線強度を $1 \times 10^{19} \sim 1.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の間の種々の値に保持して, 約 2 h 基板上に堆積させて得た薄膜の組成を Fig. 1 (b) に示す. ここでいずれの場合も基板温

† この時, HgSe セルから Se も同時に蒸発し, その強度は $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった. また, 各入射分子線強度は, Cr だけを蒸発させ質量分析計によりその強度が一定になるように監視しつつ室温の基板上に Cr の薄膜を作製し, その時の堆積速度と, 質量分析計の出力から求めた. なお, ここで Cr の室温における蒸気圧は極めて小さいので, この付着係数を 1 と仮定した.

†† R. Castaing によれば⁽¹¹⁾, 分析領域の形状は電子線の直径を d とした場合, 直径 $d + Z_m$ 深さ Z_m の円筒形状であるが, 本測定にもちいた試料では Z_m は元素により異なるが $1.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$, $d \approx 0.2 \mu\text{m}$ と推定され, $Z_m \gg d$ である.

度は 292 あるいは 323 K の一定値に保持した。これらの結果より, $I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}}$ および $I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}}$ は, I_{Cr} の増加とともに減少し, I_{Se} の増加とともに増加することがわかる。これらの条件で作製した薄膜は, 後述するようにいずれも非晶質状態になっているため, 組成が作製条件により連続的に変化し, HgCr_2Se_4 と組成が一致する $I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}} = I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}} = 1$ となる薄膜を得ることは困難であるが, $0.5 < I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}}, I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}} < 1.5$ の場合には, HgSe 粉末との共存による熱処理により光吸収測定に適したピンホールのない HgCr_2Se_4 薄膜を作製することができる。これらの薄膜を作製するため

Fig.1(a) Composition of deposited films on MgAl_2O_4 single crystal substrates at substrate temperatures of T_s as a function of Cr arrival rate.

(b) Composition of the films deposited on MgAl_2O_4 single crystal substrates at substrate temperature of 292 K as a function of arrival rate of Se.

The composition is expressed by the intensity ratios of the EPMA signals. The intensity ratios $I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}}$ and $I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}}$ in the deposited films are normalized to those in the standard sample of HgCr_2Se_4 single crystal.

Fig.2 Substrate temperature dependence of the composition of deposited films on MgAl_2O_4 single crystal substrates. The arrival rates for atoms of Hg, Cr and Se are maintained at constant values of 2×10^{21} , 2×10^{18} and $2 \times 10^{19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively.

には, Fig.1 より Hg の入射分子線強度を $2 \times 10^{21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ にした場合, Cr および Se の各入射分子線強度を, それぞれ $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ および $1 \sim 2 \times 10^{19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ に保持する必要があることがわかる。

つぎに, Hg, Cr および Se の各入射分子線強度を, それぞれ, 2×10^{21} , 2×10^{18} および $2 \times 10^{19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値に保持し, 基板温度を 292~473 K の間の種々の温度に保持して基板上に堆積させて得た薄膜の組成を Fig.2 に示す。これから $I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}}$ が基板温度によらず 0.5~1.5 の範囲内で一定であるのに対し, $I_{\text{Hg}}/I_{\text{Cr}}$ は 292~343 K の間では 0.5~1.5 の範囲内で一定であるが, 355 K 以上では基板温度の上昇にともない著しく減少することがわかる。基板温度を 473 K とした場合に堆積する薄膜は, X線回折の結果では Cr_2Se_3 の多結晶であった[†]。これは, Hg の蒸気圧が高いために, 堆積薄膜中の Hg または HgSe の再蒸発が起るためと考えられる。Hg の付着係数が基板温度の増加にともない急激に減少する現象は, 分子線エピタキシャル結晶成長法により, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ エピタキシャル薄膜を CdTe 基板上に成長させる場合にも認められている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。ここで, 基板温度 292 K における基板への Hg, Cr および Se の付着係数を求めると, それぞれ 4×10^{-4} , 1 および 2×10^{-1} となる。

基板温度を 473 K よりも低い値に保持して堆積させた薄膜の X線回折図形には, MgAl_2O_4 基板に基づく (400) 回折線以外には, $2\theta = 30^\circ$ 近傍に幅の広い極大が現われるのみであり, また反射電子線回折においてもハロー図形が認められることから, 堆積した薄膜はいずれも非晶質状態になっていると思われる。X線回折図形の代表的な例として, Hg, Cr および Se の各入射分子線強度を Fig.2 における値と同じにして, 292 K の基板に 20 min 堆積させて得た厚さ $2.5 \times 10^2 \text{ nm}$ の薄膜の X線回折の結果を Fig.3 (a) に示す。

この堆積したままの薄膜の結晶性を改善するために, Fig.3 (a) に示した試料を 373~1073 K の間の種々の温度で, HgSe 粉末と共存させて, 1 h 熱処理をおこなった。結果を Table 1 に示す。熱処理温度が 573 K 以下では, 薄膜は堆積したままの状態と同じく非晶質状態のままであるが, 623~873 K では結晶化することがわかった。すなわちこの薄膜の粉末 X線回折図形にはハロー図形は現われず, HgCr_2Se_4 の多結晶回折図形のみ現われる。電子線回折図形についても同様の結果が得られた。代表的な例として, 673 K で, 1 h 熱処理をおこなった試料の粉末 X線回

† EPMA により試料の組成を求める際には, 一般には原子番号, 吸収およびけい光励起補正が必要になり, これらの補正は試料の組成が標準試料の組成よりずれるほど大きくなると考えられる。基板温度を 473 K に保持して堆積させて得た薄膜が Cr_2Se_3 単相になっていると仮定すると, $I_{\text{Se}}/I_{\text{Cr}} = 0.75$ となり, これは補正をしないで求めた実測値 0.79 とあまり大きくは異ならないので, 本研究においてはこれらの補正はおこなっていない。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of as-deposited and subsequently annealed films prepared on MgAl_2O_4 single crystal substrates by molecular beam deposition. (a) 2.5×10^2 nm thick as-deposited film.

(b) 2.5×10^2 nm thick film annealed with HgSe for 1 h at 673 K.

Miller indexes shown in Fig.3(b) are those of HgCr_2Se_4 .

Table 1 Results of subsequent annealing treatments of as-deposited HgCr_2Se_4 films coexisting with HgSe for 1 h. Electrical properties were measured at 295 K. These films were deposited on MgAl_2O_4 single crystal substrates at substrate temperature of 292 K for 20 min under the same arrival rates for constituent components as those in Fig.2.

Annealing temperature (K)	Electrical resistivities $\sigma (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	Hall mobilities $\mu (\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	Hall coefficients $R_H (\text{m}^3/\text{c})$	Observed phases
(as-deposited)	2.23×10^3	2.3×10^{-5}	1.0×10^{-8}	amorphous
373	—	—	—	amorphous
473	—	—	—	amorphous
523	—	—	—	amorphous
573	—	—	—	amorphous
623	2.18×10^3	1.3×10^{-4}	6.0×10^{-8}	HgCr_2Se_4
673	1.67×10^3	1.2×10^{-4}	7.2×10^{-8}	HgCr_2Se_4
773	3.37×10^2	1.2×10^{-4}	3.6×10^{-7}	HgCr_2Se_4
873	1.78×10^2	1.3×10^{-4}	7.3×10^{-6}	HgCr_2Se_4
973	—	—	—	Cr_2Se_3
1023	—	—	—	Cr_2Se_3
1073	—	—	—	Cr_2Se_3

折図形を Fig.3(b) に示す。これから HgCr_2Se_4 以外の回折線は全く認められず、単相の HgCr_2Se_4 薄膜が得られていることがわかる。しかし、これらの薄膜は熱処理温度によ

らずいずれも方位配列を示さなかった。また 923 K 以上の熱処理温度では薄膜は、Hg または HgSe が再蒸発して Cr_2Se_3 化合物のみになる。

また、堆積したままの薄膜および HgCr_2Se_4 相の得られた薄膜の 296 K における導電率、ホール移動度、ホール係数も Table 1 に同時に示す。これらの試料はいずれも n 型の伝導性をもつ。熱処理をおこなうことにより、ホール移動度およびホール係数はいずれの場合も堆積したままの薄膜における値よりも大きくなり、また熱処理温度を高くすることにより、ホール移動度には変化は認められないが、ホール係数は大きくなるのがわかる。 HgCr_2Se_4 においてアクセプターおよびドナーとなる欠陥は、それぞれ Hg および Se 空孔とされている⁽⁹⁾が、本実験で得られた結果は、熱処理温度の増加にともない、Hg 空孔が増加するかあるいは Se 空孔が減少するものと解釈される。

Fig.4 は、熱処理により結晶化させた HgCr_2Se_4 薄膜について膜厚方向の組成をスパッタリング・オーグ電子分光法により調べた結果の一例を示す。薄膜と基板の界面附近で Se と O との相互置換層が観測されるのに対し、Cr と Al あるいは Hg と Mg のそれはほとんど認められなかった。この $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ ($x \approx 2/3$) 固溶体層の深さは、熱処理を 673 K で 1 h, 20 h および 262 h おこなった場合、界面より薄膜側へ、それぞれ約 4 nm, 2×10 nm および 1.7×10^2 nm であり、熱処理時間とともに増加することがわかった。したがって、この $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ 固溶体層の成因は、熱処理により基板と薄膜との間で O と Se の相互拡散がおこるためと思われる。

Fig.4 Composition profile of 2.5×10^2 nm thick film annealed with HgSe for 20 h at 673 K, as measured by the sputtering Auger electron spectrometer.

2. 光吸収特性

Hg, Cr および Se の各入射分子線強度をそれぞれ前述の値の 2×10^{21} , 2×10^{18} および $2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ に保持して 292 K の基板に堆積させたままの薄膜、およびこれらを熱処理した薄膜の 295 K における光吸収スペクトルを Fig.5 に示す。測定にもちいた各試料の熱処理条件は Table 2

Fig.5 Absorption spectra of as-deposited and subsequently annealed films prepared on MgAl_2O_4 single crystal substrates measured at 295 K.

Table 2 Annealing conditions of HgCr_2Se_4 thin films. These films were annealed coexisting with HgSe in sealed evacuated ampoules.

Sample	Thickness (nm)	Annealing temperature (K)	Annealing time (h)
No.1	2.5×10^2	(as deposited amorphous)	
No.2	2.5×10^2	673	1
No.3	2.5×10^2	673	20
No.4	2.5×10^2	673	262
No.5	7×10	673	1
No.6	2.5×10^2	873	1

に示す。 MgAl_2O_4 基板の光学濃度は、測定全光子エネルギー範囲で 0.05 以下であり、これは各試料の光学濃度より十分小さいので、基板の光吸収の影響は無視できる。堆積したままの薄膜、すなわち非晶質状態の薄膜の光学濃度は光子エネルギーの増加にともなってほぼ指数関数的に増加している。これに対して、 HgSe 雰囲気中で熱処理をした多結晶 HgCr_2Se_4 薄膜のそれは異なった様相を示している。同じ膜厚をもつ薄膜で、 $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ 固溶体層の厚さが膜厚の約 8% である試料 No.3 と、これが約 70% の試料 No.4 の各吸収スペクトルを比べるとそれらの光学濃度は 1.0 eV 以上ではほとんど差が見られないが、1.0 eV 以下では試料 No.4 の方が小さい。したがって、薄膜中の

て特徴的なことは、0.93 eV に極大値をもつ幅約 0.6 eV の吸収帯と、約 1.20, 1.47, 1.90 eV に特異点が存在することである。 HgCr_2Se_4 について現在まで測定された光起電力⁽¹⁵⁾、光伝導⁽¹⁶⁾、反射率⁽¹⁷⁾および温度変調反射光⁽¹⁷⁾の特異点の光子エネルギーと著者らが得た吸収スペクトルにおける特異点の光子エネルギーを Table 3 に示す。これより 1.90 eV 以外の著者らの測定結果は他の各方法による測定結果とはほぼ一致していることがわかる。さらに、Fig.6 に試料 No.3 および No.5 の光吸収スペクトルの 295, 95 および 25 K における測定結果を示す。試料 No.3 について 295 K で約 0.93 eV 附近に極大値の認められる吸収帯は、低温にするに従い低い光子エネルギー側へ移動する。また約 1.0 eV 以上の光子エネルギーにおける吸収は低温になるに従い、通常半導体と同様に高エネルギー側へ移動する (blue-shift)。 HgCr_2Se_4 バルク試料の吸収スペクトルで以前観測された大きな赤方移動を示す光学的吸収端は、この 0.93 eV 附近の吸収帯の裾を見ていたものと思われる。本実験の HgCr_2Se_4 薄膜の吸収スペクトルにおけるこの極大値の移動量は、295~25 K の温度範囲において約 0.1 eV であり、これは膜厚および熱処理時間により多少異なるが、バルク試料における値約 0.5 eV に比較して小さい。この移動現象の機構が磁氣的規則化の状態と密接に関連している⁽⁶⁾ことから、バルク試料と本実験における薄膜試料とのこの不一致の原因は HgCr_2Se_4 薄膜中に一部残存している非晶質状態、あるいは多数の結晶粒界などの磁氣的無秩序層に起因するものと思われる。この薄膜試料とバルク試料の特性の相違は、電気的性質においても認められる。すなわち Table 2 に示した各試料の横磁気抵抗の温度依存性を Fig.7 (a) に示す。これらの試料はすべて n 型の伝導性をもつ。熱処理温度および時間が増加するとともに負の磁気抵抗の値も増加するが、その値は単結晶⁽¹⁸⁾の値約 80% に比較すると小さい。さらに、この負の磁気抵抗が極大値を示す温度も単結晶の値 (約 120 K) に比べて、 $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ 固溶体層の影響は無視できる No.4 以外の試料については約 95 K と低い。 HgCr_2Se_4 においては、負の磁気抵抗の原因は、 s - d 相互作用に起因するスピン無秩序散乱による移動度 μ_{sd} の磁場依存性にあることが明ら

Table 3 Singular points of observed spectra for HgCr_2Se_4 .

Observed spectra	T (K)	Singular points of spectra (eV)					References
Photovoltaic effect	295	0.90					Masumoto and Koguchi : 1977 ⁽¹⁵⁾
Photoconduction	300	0.88					Wakaki <i>et al.</i> : 1982 ⁽¹⁶⁾
Reflectance	77		1.13	1.54	1.70		Iliev <i>et al.</i> : 1978 ⁽¹⁷⁾
Thermo-reflectance	45				1.8	2.0	Iliev <i>et al.</i> : 1978 ⁽¹⁷⁾
Absorption	295	0.93	1.20	1.47		1.90	This work

$\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ 固溶体層による吸収はこの厚さが膜厚に比較して薄い試料 No.3 および No.5 においては、大きな影響をおよぼしていないと思われる。また、このことは低温の測定結果の場合にも当てはまる。

この試料 No.3 および No.5 の光吸収スペクトルについ

† 試料 No.4 については、極大値を示す温度は約 85 K で他の試料より低い。これは熱処理により生ずる固溶体層の存在が影響をおよぼしているためと考えられる。この極大値は磁氣的変態温度近傍に現われることがわかっている⁽⁶⁾が、固溶体 $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ は HgCr_2Se_4 より低い磁氣的変態温度をもつと予想される。

Fig. 6 Absorption spectra of the HgCr_2Se_4 thin films with temperature as a parameter.

Fig. 7 (a) Temperature dependence of the transverse magnetoresistance of deposited and subsequently annealed films for an applied magnetic field of 7.96×10^5 A/m.

(b) Temperature dependence of the electrical conductivity, Hall coefficient and mobility of the sample No. 3.

かになっている⁽¹⁸⁾. この移動度は

$$\mu_{sd} = cJ^{-2}\chi^*T^{-3/2} \quad (1)$$

と表わされる⁽⁶⁾. ここで, c は定数, J は s-d 交換積分, χ^* は単一の磁区内における帯磁率および T は温度である. HgCr_2Se_4 における伝導電子の散乱機構には, スピン無秩序散乱のほか, 通常半導体と同様フォノン散乱あるいは不純物散乱などの磁気的な規則化には依存しない散乱機構も当然存在し, この散乱に起因する移動度を μ' とすると, 実際に観測される移動度 μ は

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{sd}} + \frac{1}{\mu'} \quad (2)$$

となる. HgCr_2Se_4 単結晶においては, $\mu_{sd} \ll \mu'$ であるため μ における磁場依存性は大きく, したがって大きな磁気抵

抗が観測される. これに対し, 本実験で作製した薄膜においては, 磁気的無秩序層が存在していると考えられるので, J および χ^* が小さくなり, したがって μ_{sd} は単結晶における値より大きくなるため, 実際に観測される移動度 μ の磁場依存性が小さくなり, 単結晶に比較して小さな負の磁気抵抗しか現われない. また, 熱処理温度および時間が増加するとともにこの磁気的無秩序層が少なくなり, したがって μ_{sd} が小さくなるため負の磁気抵抗の値も増加すると解釈される. この s-d 交換積分 J は光吸収スペクトルの赤方移動量から評価することができ⁽⁶⁾, HgCr_2Se_4 単結晶においては 0.67 eV である⁽¹⁸⁾ のに対し, 本実験で作製した薄膜においては, $\text{HgCr}_2(\text{Se}_x\text{O}_{1-x})_4$ 固溶体層の存在が無視できる試料 No. 3 においては 0.13 eV と見積ることができる. またこの試料 No. 3 について測定した導電率, ホール係数および移動度の温度依存性を Fig. 7 (b) に示す. ホール電圧は, 137 K 以下の低温側では異常ホール効果が現われ, 磁場の強度に比例せず, HgCr_2Se_4 単結晶の場合と同様高磁場で飽和する傾向にあるため, ホール移動度は $297 \sim 137$ K の温度範囲でのみ求めた. キャリア濃度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは 0.044 eV である. ホール移動度は $T^{-3/2}$ に比例していることから, その主なキャリア散乱機構は単結晶ではスピン無秩序散乱⁽¹⁸⁾ によって説明できるのに対して, この薄膜では, フォノン散乱によることを意味しており, これは前述の考察を支持している.

つぎに, Fig. 5 中の試料 No. 3 の吸収スペクトルから赤方移動を示す 0.93 eV 附近の吸収帯の振動子強度を Gaussian line-shape 近似で求めると約 10^{-2} となる. なお, ここで振動子強度を求める際, 吸収の半値幅は高エネルギー側の吸収の影響を避けるため, 低エネルギー側の吸収スペクトルの形状より求めた. 吸収端近傍におけるこの吸収スペクトルの形状は CdCr_2Se_4 パルク試料について Harbecke および Lehmann が観測した吸収スペクトル⁽³⁾ と似ているが, その振動子強度は HgCr_2Se_4 の方が 1 桁以上も大きい. この吸収が, CdCr_2Se_4 について彼らが指摘している価電子帯から格子欠陥等による赤方移動現象を示す局在準位への遷移に対応しているとするれば, 本実験ではこの吸収以外に赤方移動現象を示す吸収は認められないので HgCr_2Se_4 における伝導帯のエネルギーが赤方移動を示すという実験結果⁽²⁰⁾ を説明できない.

またこの吸収帯に対応する遷移は HgCr_2Se_4 に関する帯構造の理論計算結果⁽¹⁹⁾によれば結晶場遷移と指定されている。しかし著者らが吸収スペクトルより求めた吸収帯の振動子強度は、結晶場遷移と考えるには大き過ぎる。

この吸収帯の半値幅は約 0.6 eV であり、この吸収が通常の数 eV 程度の幅をもつ広いバンド間の遷移に起因するのではなく、狭いバンドの関連した遷移に起因していることを示している。 HgCr_2Se_4 の伝導帯のエネルギーは、温度および磁場の変化にともない、光学的吸収端の赤方移動量と同じ大きさだけ変化することが、 $\text{HgCr}_2\text{Se}_4/\text{Ag}$ ショットキー接合の電気的性質から確認⁽²⁰⁾されており、また n 型 HgCr_2Se_4 における電気伝導は、約 160 K より低温側では広い伝導帯でおこるが、約 160 K より高温側では狭い伝導帯でおこることが、伝導電子の有効質量の測定から示唆⁽²¹⁾されている。

以上より、赤方移動現象を示す 0.9 eV 近傍の吸収帯は、広い価電子帯から、そのエネルギーが温度の低下および磁場の増加とともに低エネルギー側へ移動する狭い伝導帯への遷移に対応していると考えられる。この狭い伝導帯の成因は、Erukhimov および Ovchinnikov⁽²²⁾により提案された磁性半導体の帯構造に関するモデルにより説明することができる。すなわち、彼らは伝導電子と Cr 3d 電子との間の s-d 交換相互作用および伝導電子と $^2A_{2g}$ 状態にある Cr 電子との s-d 混成を考慮にいれて磁性半導体の帯構造を理論的に求めた。伝導帯は s-d 混成のため狭い帯と広い帯の 2 つに分裂し、それぞれの帯はキュリー温度より低温側では、Haas によって提案された帯モデル⁽⁶⁾と同様 s-d 交換相互作用により上向きスピン帯と下向きスピン帯の 2 つに分裂し光学的吸収端の赤方移動現象の原因になる。彼らの理論的なモデルにはいくつかの未知のパラメータがあるため定量的な議論は困難であるが、常磁性状態における帯構造の模式図を Fig. 8 に示す。伝導帯は s-d 混成により生

Fig. 8 Schematic energy diagram of HgCr_2Se_4 at paramagnetic temperatures. The solid line is the result of taking into account the s-d hybridization. On the other hand, the broken line is the result without taking into account s-d hybridization.

じた幅の広い帯 A と狭い帯 B の 2 つに分裂する。本実験において見出された 0.9 eV 附近の吸収帯は価電子帯から狭い伝導帯 B への遷移、1.2 eV 附近に見られる特異点は価電子帯から広い伝導帯 A への遷移と指定することができる。

さらに、この 0.9 eV 附近の吸収はその強度が約 $6 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ と大きいことより許容された直接型の遷移と考えられる。したがって、この吸収に対応する逆の遷移を利用することにより、 HgCr_2Se_4 をもちいた注入型波長可変半導体レーザの作製が可能であろう。

なお、光子エネルギーが 1.47 および 1.90 eV の特異点は他の帯間遷移に対応すると思われるが、これらの遷移の起源については結論を得ることができなかった。

IV. 結 論

強磁性半導体 HgCr_2Se_4 の単相多結晶薄膜を、同じスピネル型 MgAl_2O_4 単結晶基板上に分子線蒸着法により初めて作製することに成功した。

堆積させたままの薄膜はいずれも非晶質状態を示すが、 HgSe 粉末とともに 623~873 K の間で熱処理することにより、 HgCr_2Se_4 の単相多結晶薄膜が得られた。

この HgCr_2Se_4 多結晶薄膜の吸収スペクトルを測定した結果、295 K で約 0.93 eV に極大値を有する吸収帯の存在することがわかった。この吸収帯は価電子帯から s-d 混成により生じた幅の狭い伝導帯への遷移として指定できる。この伝導帯は s-d 交換相互作用により、そのエネルギーが温度の低下にともない低エネルギー側へ移動し、光学的吸収端の赤方移動現象を示す。さらに 295 K で 1.20, 1.47 および 1.90 eV に他の遷移が存在することも見出した。以上の結果に基づき、 HgCr_2Se_4 をもちいた波長可変半導体レーザの可能性を初めて指摘した。

本実験を遂行するに当たり、有益な討論をいただいた当所清沢昭雄博士に感謝する。また X 線マイクロアナライザによる分析について当所物理分析室の木村 隆氏および本間一広氏に、また反射電子線回折について同分析室 土肥春夫氏に御協力いただいたことを心から感謝する。

文 献

- (1) H.W. Lehmann and F.P. Emmenegger: Solid State Commun., **7** (1969), 965.
- (2) T. Arai, M. Wakaki, S. Onari, K. Kudo, T. Sato and T. Tsushima: J. Phys. Soc. Jap., **34** (1973), 68.
- (3) G. Harbeke and H.W. Lehmann: Solid State Commun., **8** (1970), 1281.
- (4) K. Sato and T. Teranishi: J. Phys. Soc. Jap., **29** (1970), 523.
- (5) K. Sato: J. Phys. Soc. Jap., **43** (1977), 719.
- (6) C. Haas: Phys. Rev., **168** (1968), 531.
- (7) S.G. Stoyanov, M.N. Iliev and S.P. Stoyanova: Phys. Status Solidi, (a) **30** (1975), 133.
- (8) Y. Wada and K. Ametani: Thermochem. Acta, **2** (1971), 237.

- (9) P.Gibart, L.Goldstein and J.L.Dormann : Jap. J.Appl. Phys. Suppl., **19-3**(1980), 183.
- (10) 小口信行, 増本 剛 : 日本金属学会誌, **45**(1981), 740.
- (11) R.Castaing : *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, New York, **13**(1960), 317.
- (12) J.P.Faurie and A.Million : J.Cryst. Growth, **54**(1981), 852.
- (13) J.P.Faurie, A.Million and J.Piagnet : J.Cryst. Growth, **59**(1982), 10.
- (14) J.P.Faurie and A.Million : Appl.Phys. Lett., **41**(1982), 264.
- (15) 増本 剛, 小口信行 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 25.
- (16) M.Wakaki and T.Arai : Solid State Commun., **43**(1982), 957.
- (17) M.N.Iliev, E.Anastassakis and T.Arai : Phys. Status Solid, (b) **86**(1978), 717.
- (18) N.Koguchi and K.Masumoto : J.Phys. Chem. Solids, **41**(1980), 1279.
- (19) T.Kambara, T.Oguchi, G.Yokoyama and K.I. Gondaira : Jap.J. Appl. Phys. Suppl., **19-3**(1980), 223.
- (20) N.Koguchi and K.Masumoto : Jap.J. Appl.Phys. Suppl., **19-3**(1980), 273.
- (21) A.Selmi, R.le Toullec and P.Gibart : Solid State Commun., **33**(1980), 889.
- (22) M.Sh.Eruxhimov and S.G.Ovchinnikov : Sov. Phys. Solid State, **21**(1979), 209.