クラスティオンビーム (ICB) 法により作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の磁気光学的特性

Magneto-optical Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Films Prepared by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Technique

小柳 剛・小畑至弘・松原寛衛*・高岡 寛・高木俊宜

京都大学工学部, 京都市左京区吉田本町 (〒606)

*山口大学工学部, 宇部市常盤台 (〒755)

T. Koyanagi, Y. Obata, K. Matsubara*, H. Takaoka, and T. Takagi

Dept. of Electronics, Faculty of Engng., Kyoto Univ.,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606

*Dept. of Electronics, Faculty of Engng., Yamaguchi Univ.,
Tokiwadai, Ube, 755

The optical and magneto-optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films prepared by ionized cluster beam (ICB) deposition technique have been studied. Preparation of these films was made by a simultaneous deposition of CdTe and MnTe clusters. Films with the $\langle 111 \rangle$ axis preferential orientation were obtained on glass substrates, and epitaxial films were grown on sapphire substrates. The optical band gap was found to increase from 1.5 eV to 2.6 eV with the increase of composition x , which was controlled by the acceleration voltage. A large dispersion of Faraday rotation was observed near the band gap energy, and the position shifted toward higher photon energy with increasing composition x . The dispersion curve was related to the absorption spectrum near the band gap energy. For the epitaxial film, the value of the Faraday rotation ($\theta_F \text{max} = -3.61 \times 10^3 \text{ deg./cm}$ at $H = 5 \text{ kOe}$) was about two times greater than that for the film deposited on a glass substrate.

1. はじめに

Cd, Mn と Te の三元化合物である $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は半磁性半導体 (semimagnetic semiconductor) と呼ばれ, 最近注目を浴びている新しい材料である^{1),2)}. この半磁性半導体は II-VI 族化合物半導体 (CdTe) の II 族元素 (Cd) を Mn で置換していく構造をもち, 半導体および磁性体の両面の性質を示す. すなわち, 磁界を加えない状態では, 典型的な II-VI 族化合物半導体 (CdTe) の性質を示すが, 磁界を加えると, Mn^{2+} の 3d 軌道の電子と伝導キャリアとの相互作用により磁性半導体の性質を示す. 特に, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は励起子のゼーマン分裂が非常に大きいために室温で巨大なフェラデー回転が観測されており³⁾, これを利用した光アイソレータが開発されている⁴⁾. 筆者らはクラスティオンビーム (ICB) 法⁵⁾によって $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の作製を行い, 得られた薄膜の結晶学的, 光学的, 磁気光学的特性について調べたので, その結果について報告する.

2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の作製

本実験では, 断熱膨張によって形成される CdTe および MnTe の塊状原子集団 (クラスタ) をそれぞれ二つのろつばより噴射させ, 基板に同時蒸着して反応させる 2-クルーシブル方式で行った. 二つのノズルつき密閉型ろつばに蒸着源物質として CdTe および MnTe のインゴットを入れ, それぞれのろつばを $640 \sim 850^\circ\text{C}$, $1150^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ で加熱し, 形成されたクラスタをイオン化, 加速して基板上に蒸着した. イオン化, 加速するクラスタとしては CdTe クラスタのみ, MnTe クラスタのみ, あるいは両クラスタともの 3 種類の場合についてであり, それぞれイオン化用電子電流 $I_e = 100 \text{ mA}$, 加速電圧 $V_a = 0 \sim 10 \text{ kV}$ とした. 基板は主にガラスを用い, またサファイア (0001) 面の基板を用いてヘテロエピタキシーの実験も行った. 基板温度 (T_s) は $200 \sim 300^\circ\text{C}$, 蒸着中の真空度は $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, 蒸着速度は $200 \sim 400 \text{ \AA/min}$ である.

3. 光学的特性

作製された $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜は閃亜鉛鉱構造の〈111〉軸が基板面に垂直に優先配向し、格子定数 a は組成 x が $x=0$ から $x=0.80$ に増加するにつれて直線的に約 1.7% 減少した。なお、薄膜の組成分析は PIXE 法で行い、いずれの試料も Te の組成比はモル分率で 50% とほぼ一定であった。

Fig. 1 はガラス基板上に蒸着した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の光学的バンドギャップの組成依存性を示したものである。組成は CdTe および MnTe のるつぼの温度を変化

Fig. 1 Composition dependence of the optical band gap.

Fig. 2 Variation of the optical band gap as a function of the acceleration voltage V_a for the films deposited when only CdTe clusters were ionized.

させて制御した。光学的バンドギャップは組成に対して 1.5 eV ($x=0$) から 2.6 eV ($x=0.80$) まで直線的に約 1.1 eV 変化している。

CdTe, MnTe のるつぼの温度をそれぞれ 750°C, 1250°C と一定にし、CdTe クラスタのみを $I_e=100$ mA でイオン化してガラス基板上に蒸着した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の光学的バンドギャップの加速電圧依存性を Fig. 2 に示す。光学的バンドギャップの変化は加速電圧によって組成 x が変化したためと考えられ、 $V_a=2$ kV で組成 x が最小となるのに伴って光学的バンドギャップも最小となっている。この組成の加速電圧依存性は CdTe クラスタの付着確率が加速電圧によって変化したためと考えられる。すなわち、 $V_a=2$ kV までは CdTe クラスタの付着確率は増加して x の値は減少するが、 V_a を 2 kV 以上にすると逆に CdTe クラスタは過剰の運動エネルギーを得て付きにくくなり、 x の値は増加する。ただし、MnTe クラスタのみ、または両クラスタともイオン化した場合はそのような顕著な傾向は見られなかった。

4. 磁気光学的特性

Fig. 3 は CdTe, MnTe の両クラスタとも中性で、るつぼの温度を変化させてガラス基板上に蒸着した組成 x の異なる $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜のファラデー回転分散特性（以下、印加磁界 H はすべて 5 kOe）である。どの組成に対しても基礎吸収端付近で大きな分散特性を示し、組成 x がふえるに従って光学的バンドギャップ (E_g^{opt}) が増加するのに対応して、分散スペクトルも高エネルギー側へシフトしている。

Fig. 2 の結果に対応して、CdTe クラスタのみを $I_e=100$ mA でイオン化し、加速電圧を変えてガラス基板上に蒸着した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜のファラデー回転分散特

Fig. 3 Faraday rotation spectra of the films with different compositions.

Fig. 4 Faraday rotation spectra of the films deposited at different acceleration voltages when only CdTe clusters were ionized.

性を Fig. 4 に示す。加速電圧 V_a を 0 から 2 kV に増加するとファラデー回転の分散は低エネルギー側に移動し、 V_a を 2 kV 以上にするるとファラデー回転の分散は高エネルギー側に移動する。これは CdTe クラスタのみをイオン化した場合、加速電圧によって組成 x が変化したため、光学的バンドギャップの加速電圧依存性と対応がつく。

この基礎吸収端付近で起こるファラデー回転の分散特性は吸収端の低エネルギー側の吸収係数に関係する。測定光のエネルギー E でのファラデー回転角 $\theta_F(E)$ は Kramers-Kronig の関係より、磁界中では右回り、および左回りの円偏光に対する吸収係数 α^+ , α^- の差 $\Delta\alpha$

($=\alpha^+-\alpha^-$) を用いて次式で表される⁹⁾。

$$\theta_F(E) = -\frac{E^2}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(E')/E'}{E'^2 - E^2} dE' \quad (1)$$

ここで E' は測定光のエネルギーと同じ次元をもつ積分変数である。一般に、II-VI 族化合物半導体では基礎吸収端での光吸収は励起子吸収が関与しており、次式の Urbach 則に示すように吸収係数 $\alpha(E)$ は指数関数的に変化する⁷⁾。

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[-\sigma \cdot (E_0 - E)/kT] \quad (2)$$

この式で σ は steepness 因子と呼ばれ、 σ が大きいほど薄膜の結晶性が良いことを示す因子である。Fig. 5 は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の基礎吸収端付近の吸収係数とファラデー回転分散特性を示したものである。磁界中では Fig. 5(a) に示すように吸収係数は α^+ と α^- に ΔE 分裂⁸⁾、その差 $\Delta\alpha$ から (1) 式より、Fig. 5(b) に示すファラデー回転分散特性が吸収端付近で得られる。これは実際のファラデー回転の分散特性と一致する。この分散からピーク間のエネルギー幅 $E_{pp} \sim 2kT/\sigma$ 、ピークの高さ $\theta_{Fp} \sim \alpha_0 [1 - \exp(-\sigma \cdot \Delta E/kT)]/\sqrt{\pi}$ が得られ、 σ が大きくなるに従って E_{pp} は小さくなり、 θ_{Fp} は大きくなることからわかる。すなわち、薄膜の結晶性が良くなるにつれて、ファラデー回転の分散が急峻となり、ピークの高さも高くなることを示している。

MnTe クラスタのみを $I_0=100$ mA でイオン化し、 $V_a=0, 7$ kV でガラス基板上に蒸着した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の基礎吸収端付近での吸収係数およびファラデー回

Fig. 5 Schematic illustrations of (a) absorption spectrum and (b) Faraday rotation spectrum for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ at the fundamental absorption edge.

Fig. 6 Absorption spectra of the films deposited at $V_a=0$ and 7 kV when only MnTe clusters were ionized.

Fig. 7 Faraday rotation spectra of the films deposited at $V_a=0$ and 7 kV when only MnTe clusters were ionized.

転分散特性をそれぞれ Fig. 6, 7 に示す. Fig. 6 に示すように吸収端での吸収係数は (2) 式の Urbach 則を満たしており, その傾きから求めた E_{pp} は $V_a=0, 7$ kV でそれぞれ 0.38, 0.24 eV である. 一方, Fig 7 のファラデー回転分散特性のピーク間のエネルギー幅 E_{pp} は V_a が 0, 7 kV でそれぞれ 0.26, 0.20 eV で, Fig. 6 で求めた値とほぼ一致している. また, $V_a=0$ kV と比べて, $V_a=7$ kV で作製した薄膜の θ_{FP} は σ の値が大きいことを反映して大きくなっており, 薄膜の結晶性が良いことがわかる.

5. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ エピタキシャル薄膜

ICB 法でサファイア (0001) 基板上に作製した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ のヘテロエピタキシャル成長を行った. サファイア (0001) 基板と $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の (111) 面との格子

Fig. 8 RHEED pattern (75kV, (111) plane, [011] azimuth) of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.75$) epitaxial film grown on a sapphire (0001) substrate at $V_a=7$ kV, $I_a=100$ mA and $T_s=300^\circ\text{C}$ when only CdTe clusters were ionized.

Fig. 9 Faraday rotation spectra of the films grown on a (0001) sapphire and a glass substrate.

不整合は 3.43~4.98% ($x=0\sim0.7$) と小さい. Fig. 8 に $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.75$) エピタキシャル膜の RHEED パターンを示す. 得られた薄膜の RHEED パターンはストリークが現れており, 表面が平坦で, 結晶性の良い膜が成長している.

Fig. 9 はこのエピタキシャル膜のファラデー回転分散特性である. 比較のために同じ条件でガラス基板上に作製した薄膜のファラデー回転分散特性も示す. サファイア基板上へ成長した薄膜のファラデー回転はガラス基板の場合と比べて 1.5~2 倍程度大きく, 吸収端 (E_g^{opt}) での分散特性も急峻である.

6. ま と め

クラスタイオンビーム (ICB) 法により作製した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の結晶学的, 光学的, 磁気光学的特性について調べた. 得られた薄膜は, 組成 x に対して光学的バンドギャップ, ファラデー回転分散スペクトルの位置が大きく変化した. CdTe クラスタのみをイオン化した場合は, 加速電圧によって組成 x が変化し, それに伴って光学的バンドギャップおよびファラデー回転分散特性も変化した. MnTe クラスタのみをイオン化した場合は加速電圧を印加することによって薄膜の結晶性が良くなり, ファラデー回転分散特性も良好となった. サファイア基板上に作製した薄膜はヘテロエピタキシャル成長し, ファラデー回転角は測定光エネルギー 2.54 eV で最大値 $-3.61 \times 10^3 \text{ deg./cm}$ ($H=5 \text{ kOe}$) をとり, ほぼ全エネルギー領域にわたってガラス基板の場合に比べて約 2 倍程度大きくなった.

文 献

- 1) R. R. Galazka: Inst. Phys. Conf. Ser., No. 43, 133 (1979).
- 2) J. K. Furdyna: *J. Appl. Phys.*, **53**, 7637 (1982).
- 3) J. A. Gaj, R. R. Galazka, and M. Nawrocki: *Solid State Commun.*, **25**, 193 (1978).
- 4) A. E. Turner, R. L. Gunshor, and S. Datta: *Appl. Opt.*, **22**, 3152 (1983).
- 5) T. Takagi, K. Matsubara, H. Takaoka, and I. Yamada: *Thin Solid Films*, **63**, 41 (1979).
- 6) C. Djerassi: *Optical Rotatory Dispersion*, McGraw Hill (1960).
- 7) M. V. Kurik: *Phys. Status Solidi a*, **8**, 9 (1971).
- 8) A. Twardowski, M. Nawrocki, and J. Ginter: *Phys. Status Solidi b*, **96**, 497 (1979).

1984 年 12 月 17 日受理, 1985 年 1 月 16 日採録