

クラスティオンビーム (ICB) 法により作製した Cd_{1-x}Mn_xTe 薄膜の磁気光学的特性

小柳 剛*・渡辺 利男**・松原 寛衛*

Magneto-optical Properties of Cd_{1-x}Mn_xTe Films Prepared by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Technique

Tsuyoshi KOYANAGI, Toshio WATANABE and Kakuei MATSUBARA

Abstract

The optical and magneto-optical properties of Cd_{1-x}Mn_xTe films prepared by ionized cluster beam (ICB) deposition technique were studied. Preparation of these films was made by a simultaneous deposition of CdTe and MnTe clusters. Films with <111> axis preferential orientation were obtained on glass substrates, and epitaxial films were grown on sapphire substrates. The optical band gap increases from 1.5eV to 2.6eV with the increase of composition x , which was controlled by the acceleration voltage. A large dispersion of Faraday rotation is observed near the band gap energy, and the position shifts toward higher photon energy with increasing composition x . For the epitaxial film, the value of the Faraday rotation (θ_F , max = -3.61×10^3 deg./cm at $H=5kOe$) is 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 Cd_{1-x}Mn_xTe 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)~3)}。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、半導体及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、Mn²⁺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的性質を示す。特に、Cd_{1-x}Mn_xTeは励起子準位のゼーマン分裂が非常に大きいために、室温で巨大なファラデー回転が観測されており⁴⁾、これを利用した光アイソレータが開発されている⁵⁾。このように物性的にも非常に興味深いCd_{1-x}Mn_xTeはこれまでブリッジマン法で作製されたバルク多結晶で研究されてきたが、最近になってクラスティオンビーム(ICB)法⁶⁾、分子線エピタキシー(MBE)法^{7),8)}や原子層エピタキシー(ALE)法⁹⁾などによってエピタキシャル成長がなされてきて

おり、この物質に対する関心が次第に高まってきている。

本研究では、Cd_{1-x}Mn_xTeの磁気光学効果を応用した薄膜型デバイスの基礎研究を目的として、クラスティオンビーム(ICB)法により作製したCd_{1-x}Mn_xTe薄膜の結晶学的、光学的、磁気光学的性質について調べた。薄膜のCd_{1-x}Mn_xTeは物性面においても興味があるばかりでなく、光集積回路や多機能ハイブリッド素子へ応用する上で重要であると思われる。この論文では、クラスティオンビーム法によってガラス基板上に作製したCd_{1-x}Mn_xTe薄膜の結晶学的性質、光学的性質、磁気光学的性質などの基礎的な諸性質について述べ、磁気光学効果を応用した薄膜型デバイスの可能性についても検討を加える。また、Cd_{1-x}Mn_xTeのサファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長の結果についても述べる。

本研究で用いたICB法^{10),11)}は従来の熱平衡状態下での薄膜形成と異なり、断熱膨張で生成されるクラスター(約1000個の原子がルーズに結合した塊状原子の集合体)をイオン化し、さらに運動エネルギーを与えて蒸着する非熱平衡状態下での薄膜形成法である。この蒸着法により化合物薄膜を作製する場合、多元蒸着法を用いることによって、イオン化する構成元素の組み

*電子工学科

**大学院電子工学専攻

合わせを自由に変えることができ、またクラスタイオンの含有量と運動エネルギーを自由に制御できるので、薄膜形成に関与するイオンの種類、イオンの含有量、運動エネルギー（加速電圧）によっては全く異なる特性をもった化合物を生成する可能性がある。ICB法で作製された薄膜は、イオンのもつ触媒作用とクラスタ特有のマイグレーション効果のために、低温度で表面平坦性が高く、しかも熱的安定性が高いなど多くの優れた特長がある。このように薄膜成長において自由度の大きなICB法の特色を活かして、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の作製を行ない、イオン工学的立場から得られた薄膜の諸性質について研究を行なった。

2. ICB法による $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の作製

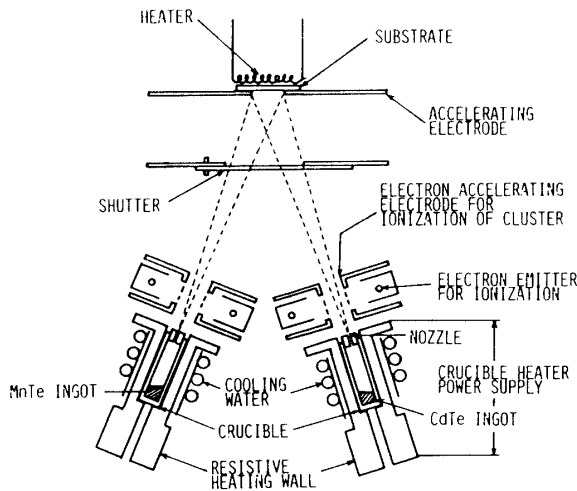


Fig. 1 Schematic diagram of ionized cluster beam (ICB) deposition system

使用したICB蒸着装置の構造図をFig. 1に示す。本実験では、CdTe及びMnTeの化合物をそれぞれ2つのつぼより同時に蒸着して反応させる2-クルーシブル方式で行なった。CdTe(純度:99.99%)、MnTe(純度:99.99%)のインゴットをるつぼに入れ、それぞれCdTeのるつぼを640~850°C(蒸気圧:0.1~3.0 Torr)、MnTeのるつぼを1,150~1,250°C(蒸気圧:0.1~0.5 Torr)に加熱して、ノズルより噴射させ、生成されたクラスタをイオン化、加速して基板上に蒸着して薄膜の作製を行なった。作製条件は、(1)CdTeクラスタのみをイオン化して、MnTeクラスタを中性のまま蒸着した場合、(2)MnTeクラスタのみをイオン化して、CdTeクラスタを中性のまま蒸着した場合、(3)両クラスタともイオン化して蒸着した場合の3種類の場合について、それぞれイオン化用電子電流 $I_e=100$

mA、加速電圧 $V_a=0\sim 10$ kVである。基板は主にガラスを用いたが、サファイアの(0001)面の基板も用いて、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜のヘテロエピタキシーの実験も行なった。基板温度(T_s)はいずれも200~300°C、蒸着前にガラス基板の場合300°C、サファイア基板の場合450°Cでプリヒートを行なった。なお、蒸着中の真空度は 1×10^{-6} Torrで、蒸着速度は200~400 Å/min.である。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶学的性質

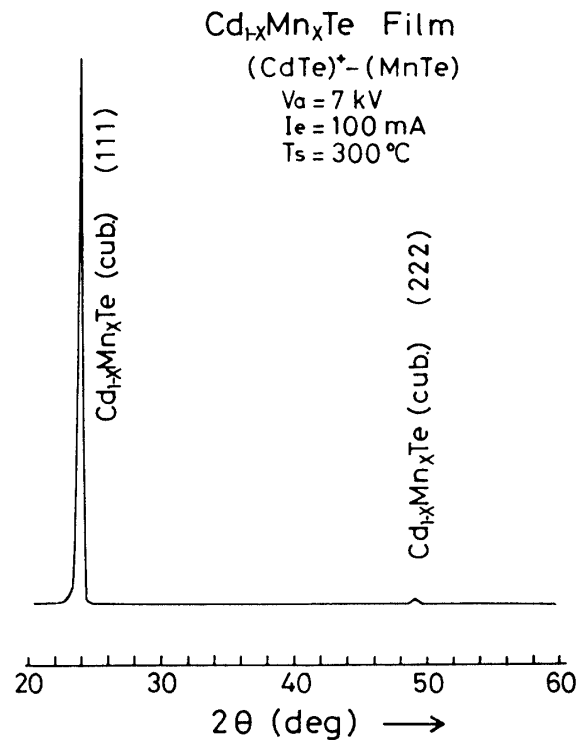


Fig. 2 X-ray diffraction pattern

Fig. 2は作製した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜のX-線回折パターンの一例を示す。この場合、CdTeクラスタのみを $I_e=100$ mAでイオン化し、 $V_a=7$ kV、 $T_s=300$ °Cでガラス基板上に蒸着した。この結果に示すように、MnTeや $MnTe_2$ のピークは見られず、閃亜鉛構造の<111>軸が基板に垂直に優先配向している。また、(222)面からの反射回折ピークも現われており、結晶性の良いことがわかる。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についても同様に<111>軸が基板に垂直に優先配向した薄膜が得られた。

この(111)面での反射回折ピークが現われる 2θ の値から計算して求めた $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の格子定数 a を組成 x に対してプロットしたのがFig. 3である。得られた薄膜の格子定数は組成 x に対して直線的に

変化しており、バルク多結晶での結果¹²⁾に比べて、すべての組成領域($x = 0 \sim 0.83$)で ICB 法で得られた薄膜の格子定数は大きくなっている。また、バルク多結晶で知られている Mn の最大許容濃度 $0.77^{13)}$ を越える 0.83 まで結晶構造に変化がなかった。なお、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の組成分析は PIXE (粒子線励起放射分析) 法で測定を行ない、いずれの試料も Te の組成比はモル分率で 50% とほぼ一定となった。また、RBS (ラザフォード後方散乱) 法による測定結果より、得られた薄膜の深さ方向の組成は均一であった。

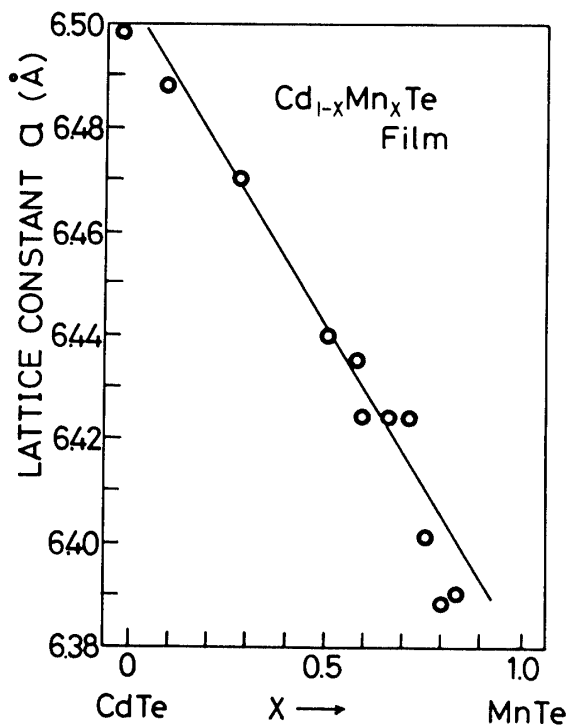


Fig. 3 Composition dependence of the lattice constant a

CdTe クラスタのみをイオン化し、MnTe クラスタを中性のまま蒸着した場合は、加速電圧によって組成が変化した。Fig. 4 は CdTe クラスタのみを $I_e = 100$ mA でイオン化して、加速電圧 V_a を 0 から 5 kV まで変化させて蒸着した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の組成 x の加速電圧依存性を示したものである。この図からわかるように、 x の値は $V_a = 2$ kV 付近で最小となり、両クラスタとも中性の場合と比べて約 0.5 も変化している。これは CdTe クラスタをイオン化し、加速電圧を印加することによって CdTe クラスタの付着確率が変化したためと考えられる。すなわち、CdTe クラスタをイオン化し、さらに V_a を 2 kV 加えるまでは CdTe クラスタの付着確率は増加して x の値は減少するが、そ

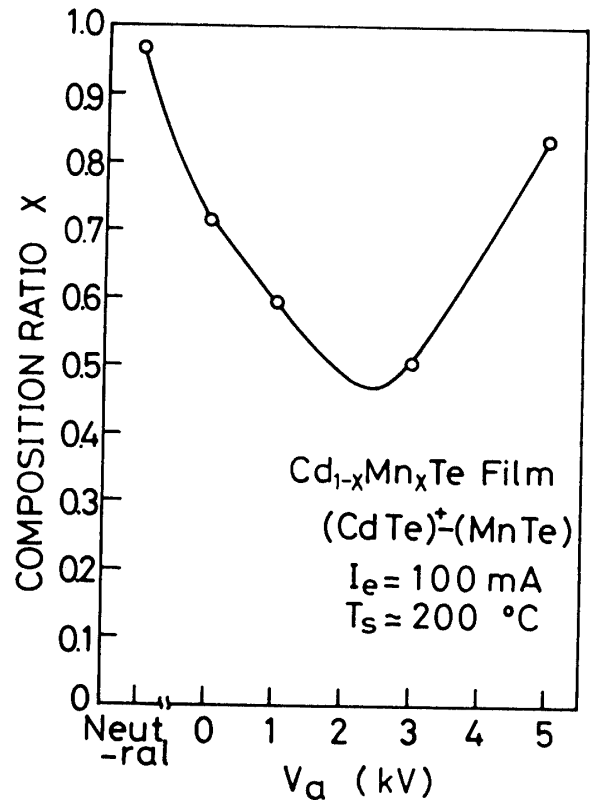


Fig. 4 Variation of the composition x as a function of the acceleration voltage V_a for the films deposited when only CdTe clusters were ionized

れ以上に V_a をふやすと逆に CdTe クラスタは過剰の運動エネルギーを得て付着しにくくなり、 x の値は増加する。このことは蒸着速度が $V_a = 2$ kV で最大になっていることとも対応がつく。なお、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にはそのような顕著な傾向は見られなかった。

CdTe クラスタのみをイオン化して加速電圧 V_a を変化させると、得られた薄膜の組成 x が変化するという実験結果から、蒸着中に V_a を変化させて組成 x の異なった多層薄膜をガラス基板上に作製した。Fig. 5 は CdTe クラスタのみを $I_e = 100$ mA でイオン化し、図中の多層膜の断面図のように加速電圧 V_a を 0 と 5 kV の間で変化させて各 3 層 (1 層当たり約 570 Å) 積み重ねた $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜のバックスキャタリングスペクトルである。この図から、 $V_a = 5$ kV にすると CdTe の減少、すなわち x の値が増加し、組成の異なる層が各 3 層積み重なっていることがわかる。この結果から、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が変化することが確かめられた。

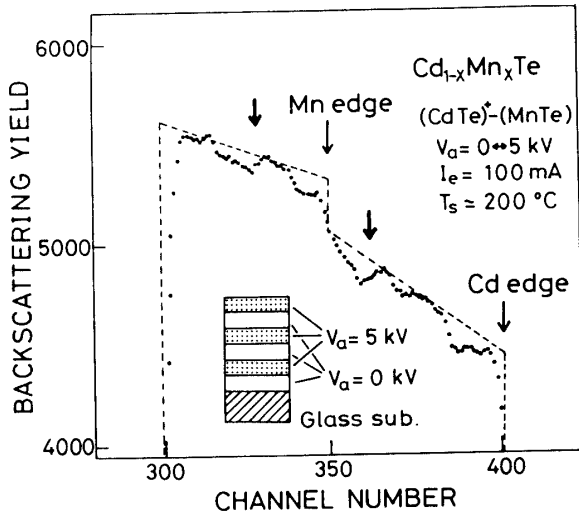


Fig. 5 Backscattering spectrum of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ film with a multilayer structure

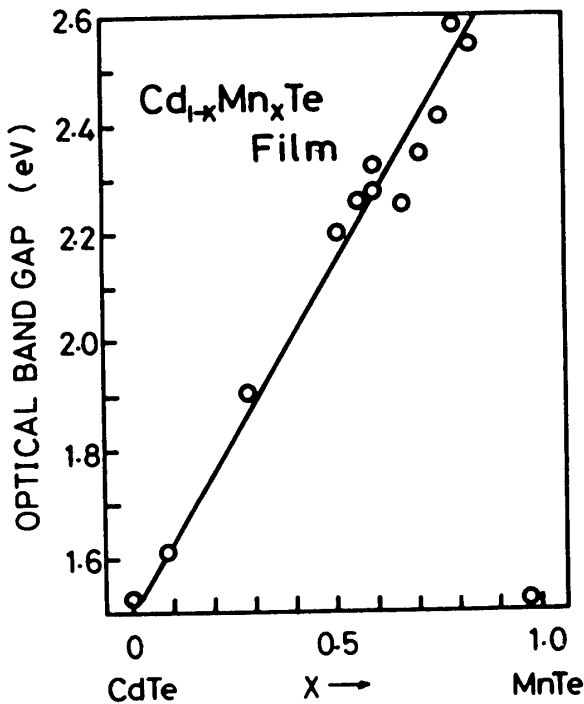


Fig. 6 Composition dependence of the optical band gap

3.2 光学的特性

Fig. 6 は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。格子定数 a の組成依存性に対応して、光学的バンドギャップも組成 x に対して直線的に 1.5 eV ($x=0$) から 2.6 eV ($x=0.80$) まで約 1.1 eV も変化している。これはバルク多結晶で報告されている値 (1.5 eV ($x=0$) ~ 2.5 eV ($x=0.73$))¹⁴⁾ よりも大きく変化し、 Mn^{2+} イオンの遷移に相当するエネルギーで光学的バ

ンドギャップが広がらない現象¹⁵⁾ は観測されなかった。得られた薄膜の表面の平坦性は高く、 $x=0$ では金属光沢をしているのに対して、 x が増加するにつれて赤色に透けて見え ($x=0.3$)、 $x=0.5$ では赤、 $x=0.6$ では橙色、 $x=0.75$ では黄緑色まで変化する。

$CdTe$ クラスタのみをイオン化して蒸着した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の光学的バンドギャップの加速電圧依存性を Fig. 7 に示す。この場合、光学的バンドギャップの加速電圧依存性は組成 x の加速電圧依存性 (Fig. 4) と対応が付き、 $V_a = 2$ kV 付近で組成 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たものと考えられる。

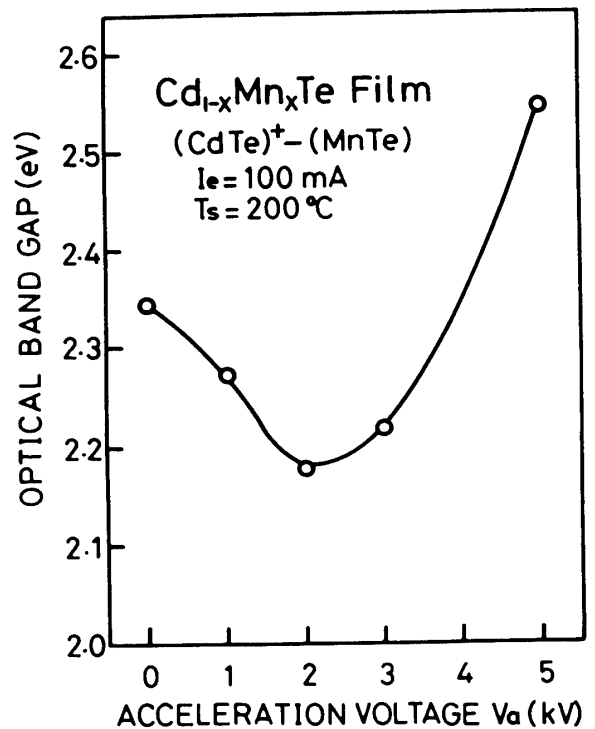


Fig. 7 Variation of the optical band gap E_g^{opt} as a function of the acceleration voltage V_a for the films deposited when only $CdTe$ clusters were ionized

$MnTe$ クラスタのみを $I_e=100mA$ でイオン化し、 $MnTe$ と $CdTe$ のるつぼの温度を制御して、組成 x を変化させて蒸着した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜の紫外領域 (450~190nm) での反射率の測定を行なった。この紫外領域での反射スペクトルから Kramers-Kronig の解析法より計算して求めた複素誘電率の虚部 ϵ_2 を Fig. 8 に示す。 $x=0$ ($CdTe$) では閃亜鉛構造のもつバンド構造の L 点での遷移に関するピーク $E_1(A)$ (3.3 eV)、 $E_1(A)+\Delta_1$ (3.9 eV)、および X 点での遷移に関する E_2 (5.0 eV) のほかに、ウルツ鉱構造の遷移に関するピー

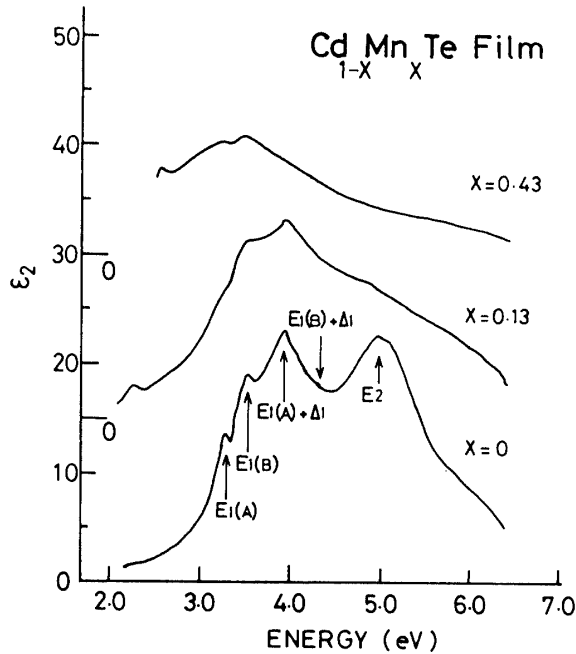


Fig. 8 Spectral dependence of the imaginary part of the dielectric constant ϵ_2 for the films with different compositions

ク $E_1(B)$ (3.5eV), $E_1(B)+\Delta_1$ (4.2eV) (共に L 点) が見られる¹⁶⁾. このことから作製した CdTe 薄膜はわずかにウルツ鉱構造の相が含まれているものと考えられる. CdTe($x=0$)から Mn 原子が Cd 原子と置換していくと, これらのピークはそのまま残り, バンド構造は CdTe のそれと大きく変化しないと考えられるが, 組成 x が増加するにつれてそれぞれのピークがぼやけてくる. 特に E_2 のピークが減少していく傾向がある. また, ϵ_2 の値も組成 x が増加するにつれて低下している. これは置換した Mn 原子による化学的無秩序状態(manganese-induced chemical disorder)によるものと考えられている¹⁷⁾. つまり, 陽イオンである Cd^{2+} (第 5 周期) と Mn^{2+} (第 4 周期) のポテンシャルに違いがあるために, バンド構造における各準位がぼやけ, また Mn の組成がふえるにつれてあらたに価電子帯の電子と Mn^{2+} の 3 d^5 の電子との相互作用が強まって, E_2 のピークが減少すると考えられる.

3.3 磁気光学的特性

Fig. 9 は CdTe, MnTe 両クラスタとも中性で, るつばの温度を変化させて蒸着した組成 x の異なる $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜のファラデー回転分散特性 (以下, 印加磁界はすべて 5 kOe である) 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})の

増加に対応して, 分散スペクトルも高エネルギー側へシフトしている.

CdTe クラスタのみを $I_e=100mA$ でイオン化し,

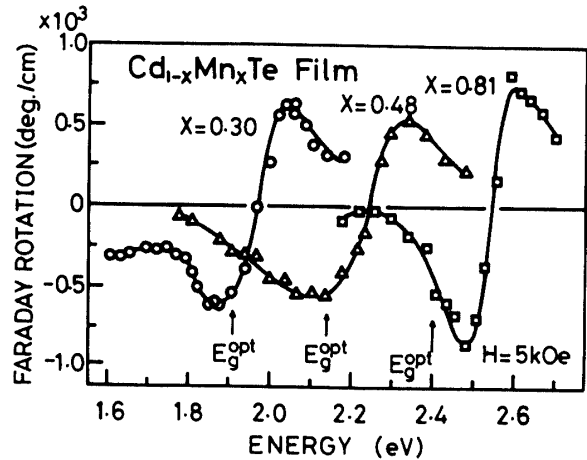


Fig. 9 Faraday rotation spectra of the films with different compositions

MnTe クラスタを中性のまま加速電圧を変えて蒸着した $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜のファラデー回転分散特性を Fig. 10 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が低エネルギー側に移動し, V_a をそれ以上にふやすとファラデー回転の分散が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の組成 x の加速電圧依存性 (Fig. 4) と対応が付き, 加速電圧によって組成 x が変化したためであると考えられる.

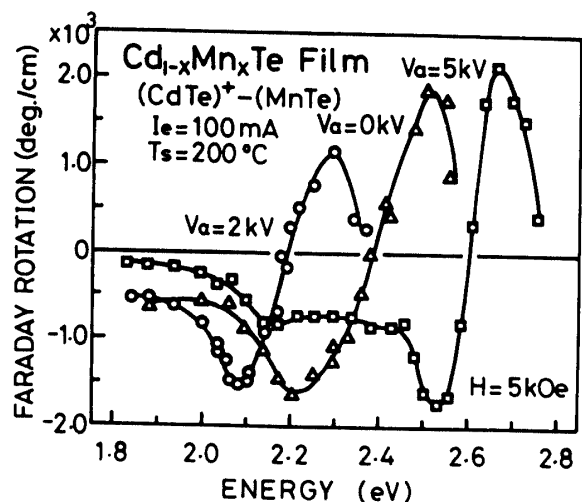


Fig. 10 Faraday rotation spectra of the films deposited at different acceleration voltages when only CdTe clusters were ionized

MnTe クラスタのみをイオン化し, CdTe クラスタを中性, または両クラスタともイオン化した場合は, 加速電圧によって組成が変化しないために, ファラデー回転の分散特性の位置も加速電圧によってほとんど動かなかった. Fig. 11 は CdTe クラスタを中性のまま, MnTe クラスタを $I_e=100\text{mA}$ でイオン化し, 加速電圧 $V_a=0, 7\text{ kV}$ で作製した $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜のファラデー回転分散特性を示したものである. 加速電圧 V_a を 7 kV 印加した方が分散のピークが急峻となり, またピークの高さも高くなっている. これは加速電圧によって $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の結晶性が良くなったためと考えられる.

のみを $I_e=100\text{mA}$ でイオン化し, 加速電圧 $V_a=7\text{ kV}$, 基板温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ である. 得られた薄膜の RHEED パターンはストリークが現われており, 表面が平坦で, 結晶性の良い薄膜が成長していることがわかる.

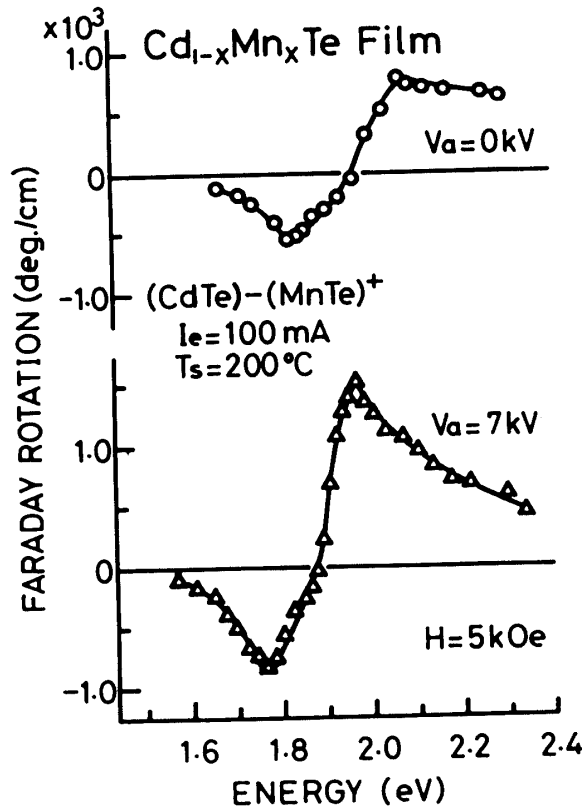


Fig.11 Faraday rotation spectra of the films deposited at $V_a=0$ and 7kV when only MnTe clusters were ionized

3.4 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は (111) 方位にヘテロエピタキシャル成長を行なった. サファイア (0001) 基板と $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜の (111) 面との格子不整合は $3.43\sim 4.98\%$ ($x=0\sim 0.7$) とかなり小さい. Fig. 12 に $\text{Cd}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Te}$ エピタキシャル薄膜の RHEED パターンを示す. 作製条件は MnTe クラスタを中性のまま CdTe クラスタ

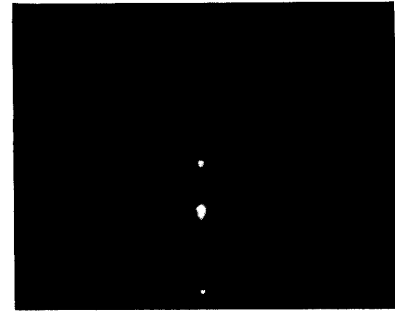


Fig.12 RHEED pattern of a $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ epitaxial film grown on a (0001) sapphire substrate

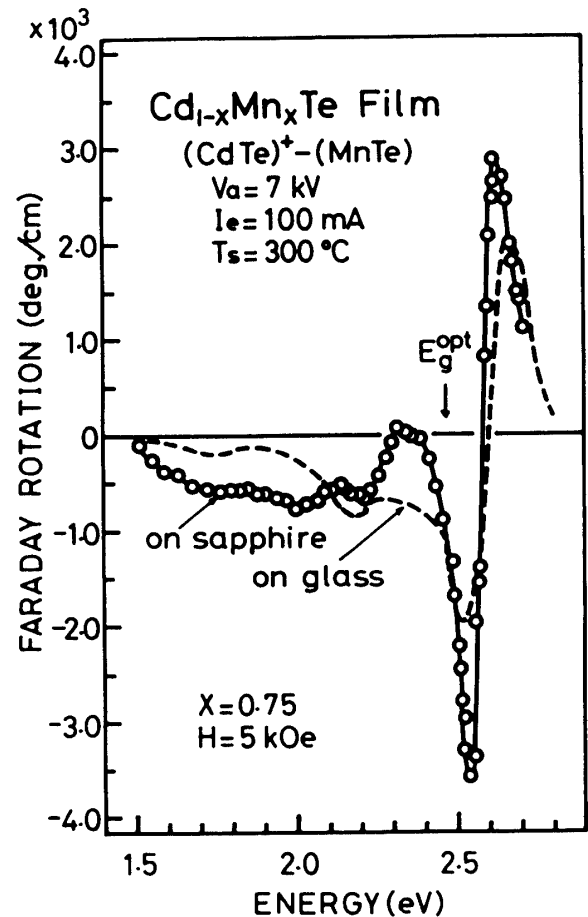


Fig.13 Faraday rotation spectra of the films grown on a sapphire and a glass substrate

Fig. 13 はこのエピタキシャル薄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。サファイア基板上に成長した薄膜のファラデー回転はガラス基板上のと比べて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。この薄膜のファラデー回転角は最大値 $-3.61 \times 10^3 \text{ deg./cm}$ ($h\nu = 2.54 \text{ eV}$, $H = 5 \text{ kOe}$)を示した。

4. まとめ

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。得られた薄膜は基板に垂直に $\langle 111 \rangle$ 軸が優先配向し、組成 x に対して格子定数、光学的バンドギャップ、紫外領域の複素誘電率のスペクトル、ファラデー回転の分散スペクトルが大きく変化した。 $CdTe$ 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、それに伴って格子定数、光学的バンドギャップ、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、ファラデー回転の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ほぼ全エネルギー領域にわたってガラス基板上の場合に比べて約2倍程度大きくなった。

以上の結果より、ICB法で作製された $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜は磁気光学効果を利用した新しい薄膜型オプトエレクトロニクス素子への可能性が開かれたばかりでなく、サファイア基板上に $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超格子構造を作製して、この構造における価電子と Mn^{2+} の3d軌道電子との相互作用について研究が可能となった。

- (1979)
- 2) J. A. Gaj: J. Phys. Soc. Japan, Vol. 49 suppl. A, 747(1980)
- 3) J. K. Furdyna: J. Appl. Phys., Vol. 53, 7637(1982)
- 4) J. A. Gaj, R. R. Galazka and M. Nawrocki: Solid State Commun., Vol.25, 193 (1978)
- 5) A. E. Turner, R. L. Gunshor and S. Datta: Appl. Opt., Vol. 22, 3152 (1983)
- 6) T. Koyanagi, K. Matsubara, H. Takaoka and T. Takagi: Proc. 9th Symp. ISIA T'85, 397 (1985)
- 7) L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, S. Datta, T. C. Bonsett, M. Yamanishi, R. Frohne, T. Sakamoto, R. B. Bylsma, W. M. Becker and N. Otsuka: J. Vac. Sci. Technol., Vol. B3, 714 (1985)
- 8) R. N. Bicknell, N. C. Giles-Taylor, D. K. Blanks, R. W. Yanka, E. L. Buckland and J. F. Schetzina: J. Vac. Sci. Technol., Vol. B3, 709 (1985)
- 9) M. Pessa and O. Jylha: Appl. Phys. Lett., Vol. 45, 646 (1984)
- 10) T. Takagi, K. Matsubara, H. Takaoka and I. Yamada: Thin Solid Films, Vol. 63, 41 (1979)
- 11) T. Takagi, Thin Solid Films, Vol. 92, 1 (1982)
- 12) J. K. Furdyna, W. Giriat, D. F. Mitchell and G. I. Sproule: J. Solid State Chem., Vol. 46, 349 (1983)
- 13) R. Triboulet and G. Didier: J. Cryst. Growth, Vol. 52, 614 (1981)
- 14) M. El Amrani, J. P. Lascaray and J. Diouri: Solid State Commun., Vol. 45, 351 (1983)
- 15) N. T. Khoi and J. A. Gaj: Phys. Status Solidi b, Vol. 86, K133 (1977)
- 16) T. H. Myers, S. W. Edwards and J. F. Schetzina: J. Appl. Phys., Vol. 52, 4231 (1981)
- 17) T. Kendelewicz: J. Phys. C, Vol. 14, L407 (1981)

(昭和60年10月15日 受理)

参 考 文 献

- 1) R. R. Galazka: Inst. Phys. Conf. Ser., No. 43, 133