

氏 名	まつ だ やす ひろ 松 田 康 弘		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日		
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項		
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 応 用 物 理 学 専 攻		
学 位 論 文 題 目	高 圧 ・ 強 磁 場 ・ 低 温 下 で の 励 起 子 発 光 に よ る 希 釈 磁 性 半 導 体 の 交 換 相 互 作 用 機 構 に 関 す る 研 究		
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 八 百 隆 文		
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 八 百 隆 文	東 北 大 学 教 授 渡 邊 剛	
	東 北 大 学 教 授 岡 泰 夫	東 北 大 学 教 授 伊 藤 正	
	東 北 大 学 助 教 授 黒 田 規 敬		

論 文 内 容 要 旨

種々の物理現象に対する理解を深めるため、また、新しい物理現象の探求、その両面から、近年、高圧・強磁場・低温下での物性研究に関心が持たれ始めている。しかしながら高度な測定技術が要求されるため、世界的にも現在発展途上の段階にあり、そのような複合極限条件下でどのように物性が変化するのか知見はもとより、測定方法の確立に関する報告すらまだほとんどなされていない。

一方、II-VIまたはIII-V族混晶半導体の陽イオンサイトに遷移金属イオン等の磁性イオンを置換した物質は希釈磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor; DMS) と呼ばれ、バンド電子と磁性イオン間の交換相互作用が誘起する大きな磁気光学効果に関心が持たれ、1978年頃から盛んに研究が進められてきた。現在は、その特異な磁気光学的性質を活かした光スピンドバイスへの応用が注目されている。しかしながら、DMSの物性を決定している交換相互作用に関する物理的な理解、実験的知見はこれまでに十分得られているとは言えず、特に交換相互作用の制御という観点から重要な意味を持つ圧力効果については全くと言っていいほど研究報告例が無い。一方、交換相互作用を介したDMSの磁気光学効果はd電子系の磁化過程が重要な役割を果たすため、磁場と温度によってその振る舞いが大きく変化する。つまり、圧力によって交換相互作用が何らかの変化をする場合、磁気光学効果に現れる現象の物理的な理解を得るためには強磁場と低温は本質的に重要である。従って、DMSは上で述べたような高圧・強磁場・低温下での物性研究の対象として最も興味深い物質の一つであるといえる。

本論文は現在急速にその必要性が問われている複合極限条件下での物性測定技術の確立を発光スペクトル測定方法について行い、それをを用いてDMSの交換相互作用の圧力依存性に励起子エネルギーのゼーマンシフトから調べ、それより得られた交換相互作用機構に関する知見をまとめたものである。

第 1 章 序 論

研究の背景と、DMSについての基礎物性、特に交換相互作用について現在までに得られている知見とこれまでの理論的理解から期待される圧力効果について述べた。つまり、交換相互作用の大きさが、価電子バンドを形成している陽

イオンの p 軌道と、局在している磁性イオンの d 軌道との軌道混成に大きく依存し、その際重要となる p-d 間の電子の移動積分 V_{pd} が、陽イオン-磁性イオン間のボンド長 l の $(-7/2)$ 乗に比例するという Harrison の理論的予測から、交換相互作用の大きさが圧力により大きく変化する可能性を示唆した。またしかしその一方で、移動積分とらんで交換相互作用の大きさの決定に重要な、d 軌道への有効 on-site Coulomb 反発エネルギー U_{eff} と p 軌道-d 軌道間の相対的なエネルギー差 Δ についての圧力依存性は理論的にも不明であることから、交換相互作用の理解を深める上で、その高圧下での振る舞いについての知見が切望されていることを提示した。

第 2 章 研究目的

高圧・強磁場・低温下での発光スペクトル測定手法を確立させ、DMS の交換相互作用の圧力依存性に関する知見を得ること、さらに、理論的考察を行うことによって交換相互作用機構についての理解を深めることを本研究の目的とする。また、極限的な外部条件の複合に誘起される新現象発現の有無も念頭において研究を行う。

第 3 章 実験方法

直径 30mm のクランプ式のダイヤモンドアンビルセルと光ファイバー、レンズ、プリズムなどによって構成された発光スペクトル測定用光学系を製作し、東北大学金属材料研究所のハイブリッドマグネット又はビッター型水冷マグネットに適合させた。さらにメタルデュワーを組み合わせて、液体ヘリウムを用いることによって、温度 1.4~4.2K で、最高圧力 ~10GPa、最高磁場 27 (23) T 又は 15T の複合極限条件下で発光測定を可能とした。また、アルゴンを液化させ圧力媒体として用いるための装置を製作することによって低温下で問題となる静水圧性の悪化を軽減させることができた。対象とするのはともに代表的な DMS の一種である $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 、 $Cd_{1-x}Co_xSe$ の単結晶であり、A-励起子の再結合発光エネルギーのゼーマンシフトを高圧・低温下で強磁場領域まで観測する。ただしこれらの物質は、およそ 2.5GPa (at R. T.) でウルツ鉱型から NaCl 型に構造相転移し、遷移が直接吸収型から間接吸収型に変化するため、励起子発光が観測できなくなってしまう。よって本研究では圧力の上限を約 2 GPa としている。

第 4 章 実験結果と解析

$Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.01$)、 $Cd_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.012$) について、A-励起子の巨大ゼーマンシフトが圧力によって顕著に増大することが見出され、それは、価電子バンドの電子-磁性イオン間の p-d 交換相互作用定数の p-d 軌道混成からの寄与 $-N_0 \beta_{hyb}$ (>0) の圧力による増大と、ウルツ鉱型結晶構造に起因した結晶場異方性エネルギー Δ_1 の圧力による減少から説明できることを明らかにした。図 1 に $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.01$) の A-励起子発光エネルギーのゼーマンシフトの圧力依存性を示す。結晶の c 軸に対する印可磁場の方向によってゼーマンシフトが顕著に異なることに加え、どちらの方位についても圧力によってシフト量が顕著に増大することがわかる。これより見積もられる $-N_0 \beta_{hyb}$ の圧力増大係数は約 7% / GPa であり、格子の線圧縮率の凡そ 10 倍である。また、強磁場領域でゼーマンシフトが飽和した後に見られる高エネルギーシフトは励起子の反磁性シフトであり、実線は理論計算曲線である。

$Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.01$) については、~1 K、12T 以上で初めて現れるゼーマンシフトのステップ状の変化が、圧力によって高磁場側にシフトし、そのことから結晶中の磁性イオンペアの反強磁性的な d-d 交換相互作用 (定数: J_{NN} (<0) の圧力による増強が明らかになった。図 2 は各圧力におけるゼーマンシフトの磁場微分形であり、ステップの生じる磁場の値 H_1 でピークをもつことがわかる。また、 H_1 の圧力による高磁場側へのシフトが見られ、これより得られる J_{NN} 圧力増大係数は $-N_0 \beta_{hyb}$ の圧力増大係数の 3 倍近くも大きいことが初めてわかった。また、 E_1 の決定は理論曲線による実験の再現性から求められ、理論計算の結果は図中に実線で示した。

さらに高い磁性イオン濃度の試料である $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.25$) についての実験からは、励起子のゼーマンシフトが圧力によって減少することから、ペアよりも大きな磁性イオンクラスターを形成している Mn^{2+} 間の結晶全体の平均的な d-d 交換相互作用も圧力によって増強されることを示した。

第 5 章 考 察

p-d, d-d 交換相互作用は共に圧力によって増強されることが実験により明らかになったが、これまでに知られてい

動的交換相互作用理論によれば、d-d 交換相互作用は p-d 交換相互作用を介した超交換相互作用的な描像で記述できる。そこで理論に従ってそれらの交換相互作用の圧力依存性を解析した結果、p-d 軌道間の移動積分 V_{pd} の圧力による増加のみならず、 $Mn^{2+} : 3d^5$ 軌道の on-site Coulomb 反発エネルギー U_{eff} が圧力によって大きく減少することが実験的に初めて示唆された。図3は本研究で得られた U_{eff} の圧力依存性であり、相対圧力係数は $-2.4\%/GPa$ である。これは V_{pd} の格子定数依存性から見積もられた圧力係数 $+2.2\%/GPa$ とほぼ同じ大きさであり、電子の相関を記述する際のパラメータとなる U_{eff}/V_{pd} の圧力による減少においてその半分の寄与が U_{eff} によることを示唆する結果であると言える。また、p-d 軌道間の相対エネルギー差 Δ は U_{eff} に比べて圧力依存性が小さいこともわかった。

また、結晶の c 軸に垂直に磁場をかけた場合の A-励起子ゼーマンシフトの圧力による増大率は、結晶場異方性エネルギーの圧力による減少と、p-d 交換相互作用の圧力による増強の競合によって、磁場に対して非線形的になることを確かめた。これは電子状態を決定する結晶の因子と磁氣的性質を決定する因子のそれぞれの圧力効果の競合によって誘起される一つの複合的な現象であるとも言え、高圧・強磁場・低温下で初めて発現する新しい物性の探索研究において一つの指針を与える結果であると考えられる。

第6章 結論

本論文の結論は以下の通りである。

- (1) 高圧・強磁場・低温下での発光スペクトル測定技術を確認した。
- (2) $Cd_{1-x}M_xSe$ ($M=Mn, Co$) について p-d, d-d 交換相互作用がともに圧力によって顕著に増大することを初めて実験的に明らかにし、そのことから交換相互作用機構の重要な因子である $Mn^{2+} : 3d^5$ 軌道への有効 on-site Coulomb 反発エネルギー U_{eff} が圧力によって格子の線圧縮率の4倍程度も減少することを示唆する知見を得た。
- (3) 結晶場異方性エネルギーの圧力による減少と p-d 交換相互作用の圧力による増強の競合現象として、磁場を結晶の c 軸に垂直に印可した場合の A-励起子のゼーマンシフトの圧力による増大の仕方は磁場に対して非線形的になることを示した。

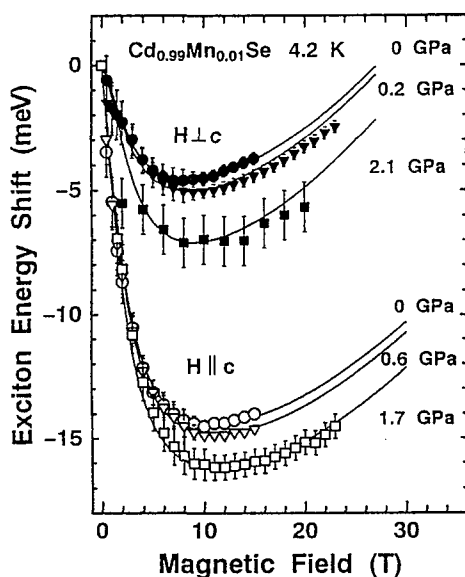


図1. $Cd_{0.99}Mn_{0.01}Se$ のA-励起子発光エネルギーのゼーマンシフトの圧力依存性

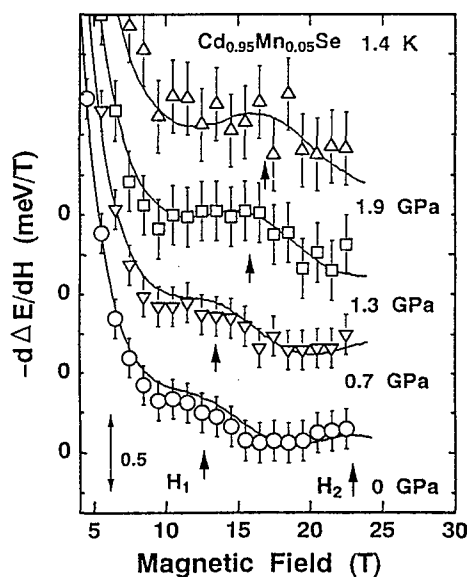


図2. 各圧力下での $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se$ のA-励起子ゼーマンシフトの磁場微分形

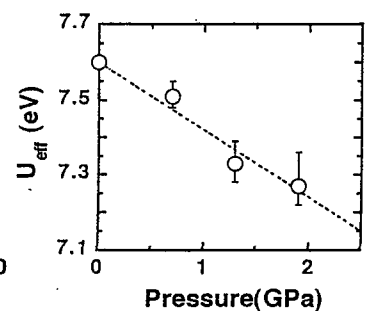


図3. $Mn^{2+} : 3d^5$ 軌道の on-site Coulomb 反発エネルギー U_{eff} の圧力依存性

審査結果の要旨

高圧・強磁場・低温下では物性は多様に変化し、新現象発現の可能性もある。しかし、技術的な制約が多く、複合極限条件下での物性研究は世界的に見てもこれまでほとんど行われていない。本研究は、高圧・強磁場・低温下での発光スペクトル測定方法を確立させ、その手法を用いて、現在、光スピンドバイス等への応用が期待されている希釈磁性半導体の励起子発光を調べ、その特異な磁気光学的性質を決定づけている交換相互作用についての圧力依存性に関して得た知見をとりまとめたものである。全編は6章よりなっている。

第1章は序論である。

第2章は研究目的について述べている。

第3章は実験装置の開発について述べている。ダイヤモンドアンビルセルと光ファイバー、ハイブリッドマグネットを組み合わせ、さらに液体ヘリウムを用いることによって、最高圧力約10GPa、最高磁場27T、最低温度約1.4Kの複合極限条件下での発光スペクトル測定方法を確立させている。

第4章は実験結果と解析について述べている。ウルツ鉱型の希釈磁性半導体の代表的な物質である $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$) について、高圧・強磁場・低温下でのA-励起子発光スペクトルの巨大ゼーマンシフト圧力依存性から、A-価電子帯の正孔と磁性イオン間のp-d交換相互作用が、圧力によって格子の線圧縮率の凡そ10倍も増強されることを初めて実験的に示している。これは交換相互作用の大きさの制御という観点から極めて重要な知見であり、今後のデバイスレベルの発展においても重要な意味を持つ。さらに $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.05$) については低温・強磁場でゼーマンシフトに現れるMnベアの磁化に起源を持つステップ状の変化を高圧下で初めて観測し、Mn-Mn間のd-d交換相互作用がp-d交換相互作用の3倍近くも大きな圧力増強係数を持つことを明らかにした。

第5章は考察であり、p-dおよびd-d交換相互作用の圧力依存性が、p-d軌道間の移動積分の圧力による増大のみでは説明できず、Mnの3d軌道へのon-siteクロロン反発エネルギーが圧力によって減少している可能性を示唆している。これは現在盛んに研究されている強相関物質の物理的な理解の進展にも貢献する重大な知見である。また、p-d交換相互作用の増大と結晶場異方性の減少の競合によって、磁場が結晶のc軸に垂直に印可されたときは励起子のゼーマンシフトの圧力依存性が非線形的になるという興味深い議論を行っている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は世界的に見ても極めて希な物性測定方法を確立し、現在光スピンドバイスへの応用が期待されている希釈磁性半導体について、物理的にも応用的にも重要な交換相互作用の圧力依存性を初めて明らかにした。またそこから得られた電子相関に関する新しい知見は極めて重要であり、今後の応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。