

氏 名	こ ぐち のぶ ゆき 小 口 信 行
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 4 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 46 年 3 月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	HgCr ₂ Se ₄ の電気および光学特性に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 稲場 文男 東北大学教授 御子柴宣夫 東北大学教授 堀江 忠児

論 文 内 容 要 旨

本論文は、強磁性半導体HgCr₂Se₄の電気および光学特性に関する研究成果をまとめたものである。本論文は、本文6章から成っており、以下各章ごとに順を追ってその内容の要旨を述べる。

第 1 章 序 論

カルコゲンクロマイトと呼ばれる一連の物質群は、一般式MCr₂X₄で表わされ、クロマイトMCr₂O₄の酸素原子をVI族のカルコゲン元素X(S, Se, Te)で置換した化合物であり、クロマイトと同じスピネル型の結晶構造をもつ。ここでMはII族の元素Zn, Cd, Hgあるいは遷移元素Mn, Fe, Coなどを表わしている。このうち特にCdCr₂Se₄あるいはHgCr₂Se₄など、磁性と半導性をあわせもつカルコゲンクロマイト磁性半導体は、1965年に見い出され、通常の半導体には見られない種々の特異な電氣的・光学的性質を示すため、応用、物性両面より注目されている。

カルコゲンクロマイト磁性半導体の電氣的・光学的性質の特徴は次の2点である。

- ① 磁気的変態温度近傍においてn型の電気伝導性をもつ試料の示す電気抵抗率の大きな温度依存性、および大きな負の磁気抵抗効果
- ② 同温度近傍において光学的吸収端が温度の低下あるいは磁場の印加にともない低エネルギー側に大きく移動する、いわゆる光学的吸収端の赤方偏移現象

これらの特徴は、カルコゲンクロマイト磁性半導体の電子エネルギー状態の特異性を反映してい

るものと考えられており、現在までこの電子エネルギー状態に関していくつかの異なったモデルが提案されている。しかし、これらのモデルは実験結果を一面のみしか説明できないものが多く、すべての実験事実を統一的に説明できる描像はまだ定まってはいない。

本研究においては、カルコゲンクロマイト磁性半導体のうち、上述した電気的光学的性質の異常性が最も大きく、また強磁性キュリー温度も CdCr_2Se_4 について高いため実用上有利と思われる強磁性半導体 HgCr_2Se_4 を対象とし、その特異な電気的光学的性質の原因を解明し、新たな応用の可能性を探ることを目的としている。

本章では、本研究の歴史的背景を明らかにするとともに、本研究において解決すべき問題点を明確にしている。

第2章 HgCr_2Se_4 単結晶の電気輸送特性

n 型の伝導性をもつ試料の、異常な電気的性質の原因を解明する場合、最も基本的で有効な方法は、ホール効果の測定であるが、磁性体には正常ホール効果の他に、キュリー点近傍より低温側で内部磁場にもとづく異常ホール効果が現われ、これらの分離が困難であったため現在まで磁性半導体のキュリー点近傍における移動度およびキャリア濃度の温度依存性は測定されていない。

そこで本章では、ほぼ縮退状態にある n 型 HgCr_2Se_4 単結晶を作製し、そのホール効果、磁化曲線、光吸収スペクトルを同一試料について測定し、これより正常および異常ホール効果を 6.3~296 K の全温度領域において初めて分離し、この温度領域で移動度およびキャリア濃度の温度依存性を求めた。さらに分子場近似をもちいて、磁性イオンである Cr の 3d 電子と、伝導電子の間に働く s-d 交換相互作用に起因する伝導電子のスピン無秩序散乱の大きさを評価した。

その結果、n 型 HgCr_2Se_4 の電子的性質の特異性は、伝導電子の移動度の温度および磁場依存性にもとづいており、この移動度のふるまいは、s-d 交換相互作用に起因する伝導電子のスピン無秩序散乱により、ほぼ定量的に説明できることが明らかになった。

第3章 ヘテロ接合 $\text{HgCr}_2\text{Se}_4 - \text{CdIn}_2\text{S}_4$ の作製と光起電力特性

大きな赤外移動現象を示す HgCr_2Se_4 の光学的吸収端に対応する電子的遷移に、荷電担体が関与しているかどうかを調べることは、この遷移の原因を解明するためには重要なことである。そのための方法としては、光電導あるいは光起電力の測定が適しているが、 HgCr_2Se_4 の場合、抵抗率が低く、暗電流が大きくなるため、光電導の測定は困難である。

そこで本章では、通常半導体 CdIn_2S_4 が HgCr_2Se_4 と同じスピネル型の結晶構造をもち、格子不整合も少なく (~0.4%)、 HgCr_2Se_4 より短波長側に光学的吸収端をもっている (300K で 2.30 eV) ことに着目し、 HgCr_2Se_4 単結晶基板上に、よう素を輸送剤とした閉管式化学輸送法により CdIn_2S_4 をエピタキシャル成長させて、初めて $\text{HgCr}_2\text{Se}_4 - \text{CdIn}_2\text{S}_4$ ヘテロ接合を作製し、その作製条件とともに、この接合の光起電力スペクトルの温度依存性を調べた。

その結果、このヘテロ接合の HgCr_2Se_4 側に起因する光起電力スペクトルの長波長端は、温度の低下とともに赤方偏移現象を示し、これは HgCr_2Se_4 の光学的吸収端の温度依存性と良い一致を

示すことが明らかになった。したがって HgCr_2Se_4 の大きな赤方偏移現象を示す光学的吸収端に対応する電子遷移には荷電担体が関与していることがわかる。さらに、この光起電力スペクトルには局在準位が関係していると思われる特別な構造は認められなかった。

第4章 n型 HgCr_2Se_4 -Agショットキー接合の電気的性質

HgCr_2Se_4 におけるキュリー点近傍の抵抗率の急激な温度変化および大きな負の磁気抵抗効果は、n型試料についてのみ認められ、P型試料については、このような特異な電気的性質が観測されないこと、さらに前章で述べたヘテロ接合の赤方偏移現象を示す光起電力スペクトルには局在準位が関係していると思われる特別な構造が認められないことより、この遷移の終状態は伝導帯であり、光学的吸収端の赤方偏移現象の原因は、この伝導帯のエネルギーが、キュリー点近傍で温度の低下あるいは磁場の増加にともない低下することによると思われる。

そこで本章では、これを確認するため、 In を添加した低抵抗のn型 HgCr_2Se_4 単結晶にAgを蒸着してショットキー接合を作製し、その障壁高さの温度および磁場依存性を、電圧・容量および電圧・電流特性を測定することにより求めた。

その結果、このショットキー接合の障壁高さの温度および磁場依存性は、伝導帯のエネルギーがキュリー点近傍で、温度の低下および磁場の増加にともない低下するというモデルで説明できることが明らかになった。

第5章 HgCr_2Se_4 薄膜の作製と光吸収特性

現在光子エネルギー0.8 eV程度までしか得られていない HgCr_2Se_4 の光吸収スペクトルを、厚さ1 μm 以下の薄膜をもちいて、さらに高エネルギー側まで測定することは、キュリー点近傍で温度の低下および磁場の増加にともない低エネルギー側に移動する伝導帯の成因およびそのエネルギー移動の機構に関する知見を得るためには有効な方法であろう。しかし HgCr_2Se_4 は融点に達する前に分解する包析型状態図を持つこと、構成元素間の蒸気圧差が大きいこと、適切な溶剤が見出されていないことなどの理由により、この薄膜作製は困難視されており、まだ HgCr_2Se_4 薄膜は作製されていない。

そこで本章では、 HgCr_2Se_4 薄膜を分子線蒸着法により、透明な絶縁体である MgAl_2O_4 （スピネル）単結晶基板上に作製し、その作製条件とともに、薄膜の光吸収スペクトルを0.5から2.5 eVの光子エネルギー範囲において、25, 95, 295 Kの各温度で測定した。

その結果、295 Kでは0.93 eVに極大値をもつ幅の広い吸収帯が存在すること、温度の低下にともない約1.0 eV以下の吸収は増加するが、1.0 eV以上の吸収は減少すること、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が明らかになった。これより、 HgCr_2Se_4 の伝導帯は、Crの3d電子とSeの4s電子との混成により生じた狭い伝導帯であり、この伝導電子がCrのスピンとs-d交換相互作用をすることにより、伝導帯が上述のような温度および磁場依存性を示すと推測される。また以上の結果をもとに、 HgCr_2Se_4 をもちいた注入型波長可変半導体レーザーの可能性を考察した。

第6章 結 論

本研究は、通常半導体とは異なった種々の電氣的・光學的の性質を示すカルコゲンクロマイト磁性半導体のうち、この電氣的・光學的の性質の異常性が最も大きく、また強磁性キュリー温度も CdCr_2Se_4 について高いため実用上有利と考えられる強磁性半導体 HgCr_2Se_4 を対象とし、その特異な電氣的・光學的の性質の原因を解明し、新たな応用の可能性を探ることを目的としておこなった。すなわち、第2章において電氣的の性質を、また第3～5章において光學的の性質を論じた。

第2章においては、n型 HgCr_2Se_4 の電氣的の性質の異常は、伝導電子の移動度の温度および磁場依存性に起因していること、また伝導電子のこの温度および磁場依存性は、s-d交換相互作用に起因するスピン無秩序散乱により説明できることを明らかにした。

第3章においては、 HgCr_2Se_4 - CdIn_2Se_4 ヘテロ接合の光起電力スペクトルを測定し、赤方偏移現象を示す光學的の吸収端に対応する遷移には荷電担体が関与していることを明らかにした。

第4章においては、 HgCr_2Se_4 -Ag ショットキー接合の電氣的の特性を測定し、このショットキー接合の障壁高さの温度および磁場依存性は、伝導帯のエネルギーがキュリー点近傍で温度の低下および磁場の増加にともない低下するというモデルで説明できることを明らかにした。

第5章においては、 HgCr_2Se_4 薄膜の光吸収スペクトルを測定し、赤方偏移現象を示す光學的の吸収端に対応する遷移は、価電子帯から s-d 混成により生じた狭い伝導帯への遷移であり、この伝導帯のエネルギーが、s-d 交換相互作用により赤方偏移現象を示すことを明らかにした。また、この結果にもとづき、 HgCr_2Se_4 をもちいた波長可変半導体レーザーの可能性を初めて指摘した。

以上の結果より、 HgCr_2Se_4 において認められる種々の電氣的・光學的の性質の異常は、s-d 交換相互作用および s-d 混成により統一的に理解できることが明らかになった。

審査結果の要旨

カルコゲンクロマイトは磁性半導体であって、通常の半導体には見られない種々の特異な電氣的・光学的性質を示すため、物性、応用の両面から注目されている。特に n 形の導電性を示すものはキュリー温度近傍で導電率が温度に大きく依存し、また大きな負の磁気抵抗効果を示す。更に、温度の低下または磁界の増加にともない光吸収端が赤方に偏移するなどの大きな特徴を示すが、これらの基礎的な解明は未だなされていなかった。

著者はこれらの現象を解明し、かつ新たな応用の可能性を探ることを目的として実験的ならびに理論的研究を行った。本論文はその成果を取りまとめたもので、全文 6 章と付録とからなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、In を添加した n 形の HgCr_2Se_4 単結晶を作製し、得られた諸特性により正常および異常ホール効果を 6.3 から 296 K の広い温度範囲で初めて分離することに成功したことを述べている。その結果、この試料でも見られる電氣的特性の異常性は移動度の温度および磁界依存性に基づくものであり、かつ s-d 交換相互作用に起因する伝導電子のスピン無秩序散乱により定量的に説明できることを示している。これは重要な知見である。

第 3 章では、 HgCr_2Se_4 と CdIn_2S_4 のヘテロ接合を作製し、その光起電力スペクトルの長波長端が温度の低下とともに赤方偏移を示し、これが HgCr_2Se_4 の光吸収端の温度特性と良い一致を示すことから、この光学的遷移には荷電担体が関与していることを明らかにしている。

第 4 章では、Ag-n- HgCr_2Se_4 構造のショットキー障壁の電氣的特性の磁界依存性の測定から、伝導帯のエネルギーがキュリー温度近傍で温度の低下あるいは磁界の増加にともなって低下することを見出している。

第 5 章では、 HgCr_2Se_4 の薄膜を分子線蒸着法により初めて作製することに成功し、その光吸収特性から、s-d 混成により生じた狭い伝導帯のエネルギーが s-d 交換相互作用によって低下することが赤方偏移の原因となることを実験的ならびに理論的に初めて明らかにした。また、この現象を用いた可変波長半導体レーザの可能性を指摘している。

第 6 章は結論である。

以上要するに、本論文は n 形磁性半導体の電氣的・光学的特性の異常性を基礎的に解明したもので半導体電子工学の進展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。