

- (1) 4p 結合性軌道による2つのピークの位置が束縛エネルギーの深い方向へシフトするとともにピーク強度が逆転する
- (2) 4p 結合・反結合分裂エネルギーが増加する
- (3) 孤立電子対によるバンドの幅が減少する
- (4) バンドギャップが増加する

ことが分かった。これらのことは、(1)は a-Se の鎖状構造における二面角がその符号をランダムにとることによる、(2)は鎖内の 4p 軌道間の相互作用が増加したことによる、(3)は鎖間の相互作用の減少による、(4)は 4p 分裂エネルギーの増加と孤立電子対のバンド幅の減少によると説明できる。

また、t-Se, a-Se それぞれについて、逆光電子スペクトルと 3d 内殻吸収スペクトルの形状の比較から、内殻吸収スペクトルは高エネルギー領域では逆光電子スペクトルと良い一致を示すが、吸収端近傍で強度が異常に高くなっていることを見出した。これは 3d 内殻ホールと励起電子の間のクーロン相互作用によって生じる内殻励起子の効果であると推測され、それを確認するために 3d 内殻吸収領域における共鳴光電子分光測定を行った。t-Se と a-Se のいずれの場合も、光電子スペクトルは 3d 内殻吸収領域で、価電子の直接励起による光電子放出と、内殻励起子の直接再結合による光電子放出の2つの光電子放出プロセスの間の干渉による共鳴増大を示した。これにより Se 3d 内殻吸収スペクトルにおける内殻励起子の寄与が明らかになった。

文献

- 1) J. D. Joannopoulos et al.: Phys. Rev. B, **11**, 2186 (1975).
- 2) E. Belin et al.: J. Non-Cryst. Solids, **27**, 119 (1978).

(受付番号 97025)

新博士紹介

1. 氏名 佐藤 仁 (広島大学理学部)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1996年10月
5. 題目 Electronic Structures of Manganese Chalcogenides Investigated by Photoemission and Inverse-Photoemission Spectroscopies

6. アブストラクト

3d 遷移金属カルコゲナイドは、遷移金属の 3d 状態とカルコゲンの p 状態との軌道混成により、多様な磁性、伝導性、光学的性質を示すことから、これまで数多くの研究がなされてきた。そのひとつである MnY (Y=S, Se, Te) は、いずれも 6 配位 (MnS, MnSe : NaCl 型, MnTe : NiAs 型) で、Néel 点 $T_N=152$ K (MnS), 247 K (MnSe), 307 K (MnTe) 以下で反強磁性を示す。MnS, MnSe は絶縁体、MnTe は 3d 遷移金属化合物でも珍しい半導体のひとつである。MnY は、Mn を含む II-VI 希薄磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xY$, $Zn_{1-x}Mn_xY$ との関連で近年注目されるようになってきた。本研究では、MnY について、光電子・逆光電子分光実験、放射光を用いた Mn 3p-3d 共鳴光電子分光実験を行い、価電子帯から伝導帯にわたる電子状態を調べた。

実験に用いた試料は、薄膜の MnS, MnSe, およびバルクの MnTe である。MnS, MnSe 多結晶薄膜は、300°C に加熱した Mo 基板上に真空蒸着することによって得た。バルクの MnTe は融液急冷法により作製した。

光電子・逆光電子分光実験は、我々の研究室で整備してきた光電子・逆光電子分光装置を用いて行った。光電子分光実験の励起光源として He 放電管 ($h\nu=21.2, 40.8$ eV) を用い、逆光電子分光では、 $h\nu=9.4$ eV の光を検出した。試料準備槽で真空蒸着あるいはやすりがけを行い、in

situ で光電子・逆光電子スペクトルを得た。

得られた MnY の光電子 ($h\nu=40.8$ eV)・逆光電子スペクトルを図 1 に示す。両スペクトルはフェルミ準位で接続し、横軸のエネルギーは価電子帯頂上を基準にしている。スペクトルから見積もられるバンドギャップは、それぞれ 2.7 eV (MnS), 2.0 eV (MnSe), 0.9 eV (MnTe) であり、光学吸収実験の結果とほとんど一致する。得られたスペクトルの形状はお互いによく似ており、大まかな形状は -8 eV 付近の構造を除いて Wei と Zunger による MnTe のバンド計算の結果¹⁾ とよく対応している。比較から光電子・逆光電子スペクトルにみられる鋭いピークは、それぞれ、ほぼ局在した Mn 3d \uparrow 充満準位, Mn 3d \downarrow 空準位に起因する構造であると考えられる。ピークのエネ

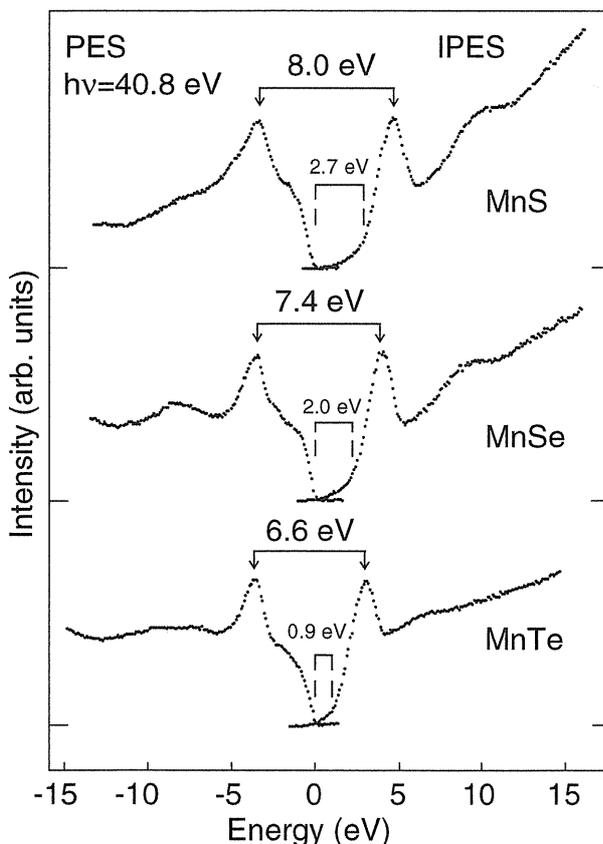


Figure 1. Photoemission spectra measured at $h\nu=40.8$ eV and inverse-photoemission spectra of MnY. Energy scale is referred to each valence-band maximum. Vertical arrows indicate the Mn 3d \uparrow and 3d \downarrow states with nearly localized character. Vertical bars indicate the valence-band maximum and conduction-band minimum.

ルギー差をとることによって得られる Mn 3d 交換分裂エネルギーの大きさは、MnS から MnTe になるにしたがい、8.0 eV (MnS), 7.4 eV (MnSe), 6.6 eV (MnTe) と小さくなることが明らかになった。この傾向は、II-VI 希薄磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xY$, $Zn_{1-x}Mn_xY$ において、Larsonらによって予測された傾向²⁾ と一致している。なお、 $h\nu=21.2$ eV の光電子スペクトルと逆光電子スペクトルの Y 依存性からは、MnS から MnTe になるにしたがって、p-d 混成の程度が小さくなることが分かった。

MnY の価電子帯における Mn 3d 成分の寄与を調べるために、Mn 3p-3d 吸収領域 (~ 50 eV) において共鳴光電子分光実験を行った。実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-11D および東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設 BL-2 にて行った。試料準備は光電子・逆光電子分光実験のときと同様である。

励起エネルギーが、Mn 3p-3d 吸収領域に近づくると、Mn 3d 直接励起過程(1)と、Mn 3p-3d 離散励起にともなって生ずる super-Coster-Kronig 過程(2)の 2 つが起こる。

- (1) $3p^63d^5 \rightarrow 3p^63d^4 + \epsilon_f$
- (2) $3p^63d^5 \rightarrow 3p^53d^6 \rightarrow 3p^63d^4 + \epsilon_f$

ここで ϵ_f は光電子を表す。この 2 つの過程は終状態が等しいので量子力学的に干渉し、3d 光電子放出の強度が共鳴増大する。この現象を利用することによって Mn 3d 成分のみを抽出することができる。

得られた Mn 3d 部分状態密度を図 2 に示す。スペクトル形状は三者ともよく似ており、 $0 \sim -2.5$ eV の価電子帯、 ~ -3.5 eV の主ピーク、 -8 eV 付近のサテライトの 3 つの構造よりなっている。MnS から MnTe になるにしたがい、主ピークに対する価電子帯の相対強度は小さくなり、サテライトの相対強度は大きくなっている。

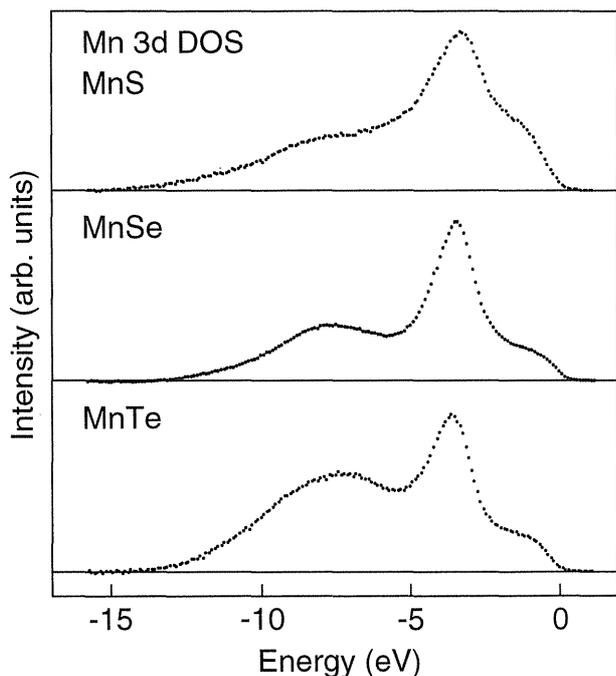


Figure 2. Mn 3d contribution to valence bands of MnY deduced from Mn 3p-3d resonant photoemission experiments.

この傾向は $Cd_{1-x}Mn_xY$ についても報告されている³⁾。

一電子描像に基づいたバンド計算の結果は、大まかにスペクトルの形状を説明するが、 -8 eV の構造を説明できていない。この構造を含めて光電子・逆光電子スペクトルの形状を説明するため

に、Mn 3d-3d 相互作用および p-d 混成を取り入れた配置間相互作用理論に基づき、Mn 3d スペクトルの計算を行った。計算は MnY_6 クラスタについて行い、d-d 相互作用 U , p-d 電荷移動エネルギー Δ , p-d 移動積分 ($pd\sigma$) を解析パラメータとした。得られた計算結果は、 -8 eV 付近の構造を含めて、スペクトルをよく再現した。光電子スペクトルの $0\sim-5\text{ eV}$ および -8 eV 付近の構造はそれぞれ d^5L および d^4 終状態への遷移に、一方逆光電子スペクトルの主ピークは、 d^6 終状態への遷移によるものである。解析結果によれば、MnS から MnTe になるにしたがい、 Δ , ($pd\sigma$) が小さくなることが明らかになった。ここで、光電子・逆光電子スペクトルの主ピーク間のエネルギー差には前者が大きく影響し、価電子帯の Mn 3d 部分状態密度の傾向には両方が影響している。

文献

- 1) S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. **B35**, 2340 (1987).
- 2) B. E. Larson et al., Phys. Rev. **B37**, 4137 (1988).
- 3) M. Taniguchi et al., Solid State Commun. **62**, 431 (1987).

(受付番号 97026)