

に達する間の結合状態の変化を調べるため、図3に示す中間状態との差スペクトルにより解析した。これより、S1 という Sb-Sb 結合に対応する表面状態が常に減少していることが判った。この状態は Ga との結合が無い Sb 原子であり、Sb 2 重層の最表面層の Sb 原子に対応する。即ち、成長温度においても Sb 2 重層が存在し、最表面層に異なる活性化エネルギーをもつ2つの吸着サ

イトが有ると結論できる。

以上の解析により、提案したリアルタイム解析法の有効性を示すことができた。これは、他の手法で得られる構造の情報と相補的な結合状態の情報が得られ、対応する原子が存在するサイトを特定して解析できる可能性があることを示している。

(受付番号 97029)

## 新博士紹介

1. 氏名 三村功次郎 (現: 広島大学放射光科学研究センター, 日本学術振興会特別研究員 (PD))
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 1997年2月
5. 題目 Ultraviolet Photoemission and Inverse-Photoemission Spectroscopies of Diluted Magnetic Semiconductor  $Cd_{1-x}Mn_xTe$

### 6. アブストラクト

閃亜鉛鉱型構造をもつ代表的な希薄磁性半導体  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  は II-VI 族である CdTe の陽イオンの一部を磁性イオン  $Mn^{2+}$  で不規則に置換した混晶である。この物質は、II-VI 族半導体本来の性質の他に磁性イオンを含むことに起因する特殊な磁気光学的性質を持っており、スピングラス相への磁気相転移や異常に高い磁気光学効果 (例えば、巨大ファラデー回転) を持つなどの興味ある現象を示す。これらの現象については、Mn 3d 状態と sp 価電子状態との間の軌道混成が重要な役割を果たしている。本研究では  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の価電子帯から伝導帯にわたる電子帯構造、特に Mn 3d 状態について、真空紫外光電子・逆光電子分光実験により調べた。

試料に電子線を入射する逆光電子分光実験で

は、試料の抵抗値が高いと帯電の問題が生じる。そこで本研究ではホットウォールエピタキシー装置を製作、整備し、低抵抗 n 型 GaAs(100) 基板上に良質の  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  薄膜単結晶を成長させ、これを試料として用いることで、帯電の問題を克服した。成長後の試料は、超高真空を破ることなく逆光電子分光装置および光電子分光装置に移送し、それぞれ、逆光電子スペクトル、光電子スペクトルを測定した。

得られた  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の光電子・逆光電子スペクトルを見ると、Mn 濃度の増加に伴い、○価電子帯光電子スペクトルでは、 $-1.5$  eV と  $-4.4$  eV のピークの間  $-3.4$  eV に Mn 3d に起因した成分が成長してくる事、○伝導帯逆光電子スペクトルにおいては、構造の立ち上がりが高エネルギー側にシフトすると共に急になり、 $3.6$  eV に Mn に起因すると思われるピークが成長してくる事、が分かった。

また、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の価電子帯中における Mn 3d 部分状態密度を評価するため、Mn 3p-3d 吸収領域で共鳴光電子分光実験を行った。得られた Mn 3d 部分状態密度は、 $0 \sim -2.5$  eV の価電子帯、 $-3.4$  eV の主ピーク、 $-5 \sim -9$  eV のサテライトの3つの構造より成る。また、Mn 3d 部分状態密度のスペクトル形状が Mn 濃度に依存しないことが分かった。

得られた光電子・逆光電子スペクトルは Ehren-

reich 等によるバンド計算による状態密度の構造<sup>1)</sup>とよく一致している。このバンド計算に立脚すると、 $-3.4$ および $3.6$  eV の構造は  $e_g$  対称性を持つ局在した Mn  $3d\uparrow$ , Mn  $3d\downarrow$  状態によるもので、 $0\sim-5$  eV の構造は、 $t_{2g}$  対称性を持つ Mn  $3d$  状態と Te  $5p$  状態との軌道混成に起因したものであると考えられる。 $e_g$  対称性を持つ局在した Mn  $3d$  状態のピーク間のエネルギー差は、Mn  $3d$  スピン交換分裂エネルギーに対応し、その値を  $7.0\pm 0.2$  eV と見積った。この分裂エネルギー $7.0$  eV は、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の最近接 Mn-Mn 交換定数 ( $J^{dd}$ ) や  $sp$  バンド-Mn  $3d$  交換定数 ( $J^{sp-d}$ ) 等の理論において単なるパラメータであった物理量<sup>1)</sup>を直接実験的に決定したという点で重要である。

上記のように、バンド理論は実験スペクトルと良い一致を示すが、光電子スペクトル中に見られる $-5\sim-9$  eV 領域のサテライトと呼ばれる構造を説明することはできない。そこで、 $MnTe_4$  クラスタモデルを用いた配置間相互作用理論<sup>2)</sup>に基づいてこの構造を解析した結果、理論スペクトルは、 $-5\sim-9$  eV のサテライト構造を含めて実験スペクトルをよく再現した。ここで、光電子スペクトル中の $0\sim-5$  eV および $-5\sim-9$  eV の構造は、それぞれ主に  $d^5L$  終状態、 $d^4$  終状態に起因する構造であると示唆される。また、逆光電子スペクトルの $3.6$  eV のメインピークは、 $d^6$  終状

態による構造である。

さらに、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の  $x=1$  の極限物質である閃亜鉛鉱型 MnTe についても、同様に光電子・逆光電子分光実験を行った。得られたスペクトルは、バンド計算との比較とよく一致し、光電子・逆光電子スペクトルに見られる $-3.4$  eV,  $3.5$  eV の鋭い構造を、ほぼ局在した Mn  $3d\uparrow$ , Mn  $3d\downarrow$  状態に起因する構造であると帰属した。そのエネルギー差から見積もられる Mn  $3d$  スピン交換分裂エネルギー $6.9\pm 0.2$  eV は、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$  について得られた値である $7.0\pm 0.2$  eV とよく一致した。また、得られた閃亜鉛鉱型 MnTe のスペクトルを NiAs 型のもの<sup>3)</sup>と比較すると、価電子帯のバンド幅は $1.3$  eV 小さく、Mn  $3d$  のスピン交換分裂エネルギーの大きさは $0.3$  eV 大きいことが分かった。これらの違いは、両者の第二配位である Mn-Mn, Te-Te 間距離の違いに依存するものと考えられる。

## 文献

- 1) H. Ehrenreich, K. C. Hass, N. F. Johnson, B. E. Larson and R. J. Lampert: *Proc. 18th Int. Conf. on Phys. Semicond.*, 1751-1754 (Singapore; 1987).
- 2) T. Mizokawa and A. Fujimori: *Phys. Rev.* **B48**, 14150 (1993).
- 3) H. Sato, M. Tamura, N. Happo, T. Mihara, M. Taniguchi and Y. Ueda: *Solid State Commun.*, **92**, 921 (1994).

(受付番号 97030)