

## 2-3 ナノ構造磁性半導体の

### 巨大磁気光学機能の創出

岡 泰夫 (東北大学多元物質科学研究所)

磁性イオンを含む II-VI 族半導体のナノ構造を設計作製し、このナノ構造に起因する巨大磁気光学機能を開拓した。直径 4~6 nm の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  量子ドット、20 nm幅の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Mn}_y\text{Se}$  量子細線および  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  系 2 重量子井戸、多重量子井戸の作製に成功した。量子ドット励起子発光強度の磁場による増大、量子細線中の励起子の 1 次元量子閉じ込め効果と発光の直線偏光性、量子井戸におけるスピントネル、スピン注入やスピン分離など次元性により生じる量子磁気光学機能を創出し、ナノ構造における電子スピン制御技法を確立した。

## Investigation of Giant Magneto-Optical Properties in Nanostructured Magnetic Semiconductors

Yasuo Oka (Tohoku University)

We have fabricated quantum nanostructures of II-VI compound magnetic semiconductors and investigated the novel giant magneto-optical functionalities which are induced by the nanostructures. The growth was successfully achieved on quantum dots of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  with the diameter of 4-6 nm, quantum wires of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  and  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Mn}_y\text{Se}$  with the 20 nm width and double or multiple quantum wells of  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  systems. Remarkable giant magneto-optical effects were elucidated, such as the magnetically-enhanced luminescence of the quantum dot excitons, the one-dimensional confinement effect and linearly-polarized luminescence character of the quantum wire excitons, and the spin tunneling, spin injection and spatial spin-separation of the quantum well excitons. The results obtained in the present research show the high controllability of electron-spins in the nanostructured magnetic semiconductors.

概要

## 「ナノ構造磁性半導体の巨大磁気光学機能の創出」

研究代表者： 岡 泰夫 (東北大学多元物質科学研究所)

磁性イオンを含む II-VI 族半導体のナノ構造を設計作製し、このナノ構造に起因する巨大磁気光学機能を開拓した。直径 4~6 nm の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  量子ドット、20 nm 幅の  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Mn}_y\text{Se}$  量子細線および  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  系 2 重量子井戸、多重量子井戸の作製に成功した。量子ドット励起子発光強度の磁場による増大、量子細線中の励起子の 1 次元量子閉じ込め効果と発光の直線偏光性、量子井戸におけるスピントネル、スピン注入やスピン分離など次元性により生じる量子磁気光学機能を創出し、ナノ構造における電子スピン制御技法を確立した。

## Investigation of Giant Magneto-Optical Properties in Nanostructured Magnetic Semiconductors

Yasuo Oka (IMRAM, Tohoku University)

We have fabricated quantum nanostructures of II-VI compound magnetic semiconductors and investigated the novel giant magneto-optical functionalities which are induced by the nanostructures. The growth was successfully achieved on quantum dots of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  with the diameter of 4-6 nm, quantum wires of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  and  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Mn}_y\text{Se}$  with the 20 nm width and double or multiple quantum wells of  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  systems. Remarkable giant magneto-optical effects were elucidated, such as the magnetically-enhanced luminescence of the quantum dot excitons, the one-dimensional confinement effect and linearly-polarized luminescence character of the quantum wire excitons, and the spin tunneling, spin injection and spatial spin-separation of the quantum well excitons. The results obtained in the present research show the high controllability of electron-spins in the nanostructured magnetic semiconductors.

## 1. 研究テーマ

### 「ナノ構造磁性半導体の巨大磁気光学機能の創出」

研究代表者： 岡 泰夫 (東北大学多元物質科学研究所)

## 2. 研究の概要

磁性半導体は、磁性イオンを含む混晶半導体である。本研究は、磁性半導体のナノメートル・スケール構造における電子系に対する量子閉じ込め効果と巨大磁気光学特性・機能性を創出することを目的としている。このため、磁性イオンを含む磁性半導体の次元性を十分に制御したナノ構造（量子ドット、量子細線、量子井戸、超格子）を設計・作成し、このナノ構造において発現する巨大磁気光学機能の開拓を行なった。物質としては、II-VI族磁性半導体をベースとし、これらの低次元量子構造を設計し、エピタキシー法とリソグラフィ極微細加工により原子レベルで制御された高い結晶性を持つ磁性半導体ナノ構造を作製した。得られた磁性半導体ナノ構造の中で磁性イオンと相互作用をする電子や励起子の超高速スピンドイナミクスと、その結果発現する巨大磁気光学効果を明らかにし、次元性制御によって生じる新しい量子磁気光学機能を開拓した。

研究体制は、東北大学多元物質科学研究所・岡研究室のメンバーを主体とした「ナノ構造形成グループ」、「ナノ構造評価グループ」および「国内、海外の共同研究者」により構成された。「ナノ構造形成」は、分子線エピタキシー(MBE)、リソグラフィ極微細加工、自己組織化法により、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 、 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 、 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 、 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ などのII-VI族磁性半導体を素材とした量子ドット、量子細線、量子井戸などの量子ナノ構造の創製を行った。これらのナノ構造磁性半導体の結晶構造と微細形状については、X線回折、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡により評価した。また、電子状態と磁気光学特性を、フェムト秒レーザーを用いた強磁場下の超高速時間分解分光により調べ、量子閉じ込め系における電子と磁性イオンの磁氣的相互作用とそのダイナミクスを明らかにした。このような特性を生かして、磁性半導体ナノ構造の新しい磁気光学機能性の創出と外場によるスピンの制御を実現することができ、「ナノ構造磁性半導体」によるスピンエレクトロニクスの基礎技術を新たに確立した。

#### 【研究成果】

##### 1) 磁性半導体量子ドットの創製と巨大磁気光学機能の開発

磁性半導体量子ドットは、0次元電子状態に磁氣的な交換相互作用が働く系である。この系では、強い0次元の量子閉じ込め効果による光放射過程の増大およびドット内の電子スピンと磁性イオンスピンの相互作用の外部磁場による制御が期待できるため、その磁気光学特性の応用性が非常に高い。MBE装置を用いて、自己組織化により $Cd_{1-x}Mn_xSe$ および $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 量子ドットおよび $Zn_{1-x}Mn_xSe$ マトリクス中のCdSe量子ドットを作製することに成功した(図1, 2)。磁場をドット成長方向に印加すると、

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  量子ドットでは、発光強度の磁場による顕著な増大現象が見られた。非磁性  $\text{CdSe}$  量子ドットでは、このような磁場による発光強度の増大は見られず、磁性半導体系量子ドットに特有の現象である。励起子発光の時間変化を測定すると、 $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットでは、0 Tにおいて励起子発光寿命は 20 ps 程度であり、 $\text{CdSe}$  量子ドットや  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  単一量子井戸の励起子発光寿命 (200~700 ps) と比べると非常に短い値になっている。磁場を加えると  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットの発光寿命は 5 倍以上増大した。 $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットの励起子発光寿命の減少は、ドット界面に Mn による非発光捕獲中心が生じ、ここに励起子が捕獲されるためである。磁場による励起子発光寿命の増大は、励起子ボーア半径が磁場により収縮し、ドット表面での非発光確率が減少するために起こる。粒径の小さい磁性半導体量子ドットでは、ドット内における励起子からのオーグエ過程により Mn イオンが励起され、Mn 発光が観測される。このオーグエ過程は磁場により抑制されるため、この原因によっても励起子発光強度の増大が起きることが明らかになった (図 3)。これらの結果より、磁性半導体量子ドットの新しい磁気光学機能性の開発ができた。

## 2) 磁性半導体量子細線の創製と巨大磁気光学機能の開発

量子細線は、超高密度集積回路や量子干渉素子の実現に不可欠なナノ構造要素である。磁性半導体量子細線は、電子スピンの 1 次元特性を反映した電氣的・光学的特性を示すことが期待され、新しいスピントロニクス素材を提供する。本研究では、電子ビームリソグラフィにより、2 種類の磁性半導体量子細線を作製した。第 1 は、MBE 法で作製した 2 次元量子井戸に細線描画を行い、化学エッチングにより量子細線を作製する方法。第 2 は、基板の GaAs にリソグラフィによりメサ構造加工を行い、このメサ上に MBE 法により磁性半導体層を成長させ、量子細線を形成させる方法である。これらの方法により、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Se}$  などを用いて、世界的に最も細い 20 nm の幅の磁性半導体量子細線の作製に成功した (図 4、5)。 $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Se}$  や  $\text{Zn}_{0.69}\text{Cd}_{0.23}\text{Mn}_{0.08}\text{Se}$  量子細線に Faraday 配置で磁場を印加すると、それらの励起子発光は巨大ゼーマンシフトを示し、磁性イオンの影響を強く受けた量子細線励起子の巨大磁気光学特性が発現していることが確認できた (図 6)。細線幅を 20 nm まで狭くすると、量子細線中の励起子は高エネルギーシフトし、またその発光が細線の長さ方向に直線偏光してくることも観測され、1 次元量子閉じ込め効果に由来した特長を示す。線幅の減少にともないゼーマンシフト量は減少し、励起子と磁性イオンの交換相互作用が、細線幅に依存していることが測定された。メサ上の量子細線形成では、[1-10] 方向の GaAs メサ上に、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  量子細線を形成させた (図 5)。この方法で作製した量子細線は化学エッチングによる加工損傷を受けていないため、強い励起子発光を示し、高効率発光特性をもつ磁性半導体量子細線が得られた。これらの細線作製技術の開発により、励起子の大きさに迫る磁性半導体量子細線の形成に成功し、1 次元巨大磁気光学機能性が確認できた。

### 3) 磁性半導体量子井戸の創製と磁気光学機能性の開発

磁性半導体 2 次元量子井戸については、MBE 法により  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  および  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{Zn}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$  系の「2 重量子井戸」、「スピン分離量子井戸」の系統的な作製を行った。これらの系の格子整合条件を十分に考慮して、良好な巨大磁気光学特性を示す量子井戸の作製技術を新たに開発した。その結果、 $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  系の 2 重量子井戸において「励起子スピントネル」および「励起子スピン輸送・注入」の実現に成功し、そのトンネル過程とスピン注入過程の機構解明を行った。図 7~9 は、 $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  系の 2 重量子井戸における励起子スピン輸送・注入の結果である。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  磁性量子井戸で生成されスピン分極した励起子が、 $\text{CdTe}$  非磁性量子井戸に高いスピン分極を保ったまま注入され発光する過程を捕らえたものであり、電子・正孔のスピンが輸送されていることを示している。

「スピン分離量子井戸」は、磁性層と非磁性層からなる量子井戸で、外部磁場が印加されると、上向きと下向きの電子スピンの状態が二つの層に別々に分離される系である。この量子井戸では、電子スピン配置の空間的な制御を行なうことができる。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  系および  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  系スピン量子井戸の作製を行い、その円偏光磁気光学特性を研究した。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  量子井戸は、Mn および Mg の濃度をコントロールすることにより、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  層と  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  層のエネルギーギャップを同一にすることが可能である。磁場を加えると、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  層の電子・正孔準位が大きなゼーマン分裂を起し、上向きと下向きの電子正孔スピンの状態が  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  井戸層と  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  障壁層に空間的に分離されることが円偏光発光スペクトルより確認された。また、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$  量子井戸では、磁場の大きさにより電子正孔の上向きと下向きスピン状態を、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  層と  $\text{ZnTe}$  層で入れ替えることができることを示した (図 10)。これらの結果は、電子正孔スピンの空間的制御を実現するものであり、「スピンエレクトロニクス技術開発」に大きな貢献をすることができた。

以上、磁性半導体ナノ構造として目標とする量子ドット、量子細線、二次元量子井戸を系統立てて作製し、0~2 次元巨大磁気光学効果、励起子スピンドYNAMICS を解明した。これより、量子ドットや量子細線の励起子発光、量子井戸における電子スピン注入・輸送、電子スピンの空間的な分離制御、磁場による励起子発光強度の制御など磁性半導体ナノ構造に特有の新規な巨大磁気光学機能性の開拓を行うことに成功した。最近、ナノテクノロジーとスピンエレクトロニクスに関する多くの研究が行われるようになったが、本研究はこれらの潮流の「さきがけ」をなすものであり、研究目標の先見性が確認された。半導体の電子スピンの利用については、「量子コンピューティング」などの新技術開発の提案も行われており、次世代の「ナノサイエンス、ナノテクノロジー、スピンエレクトロニクス」に向けて、磁性半導体複合ナノ構造の作製、新規磁気光学機能性の開発、電気伝導度制御などが重要な課題となってきた。

### 3. 主要成果の図表による説明

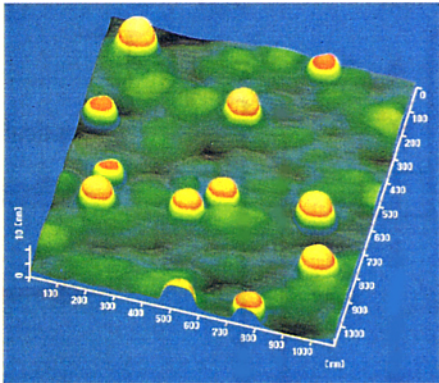


図 1.  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットの AFM 像

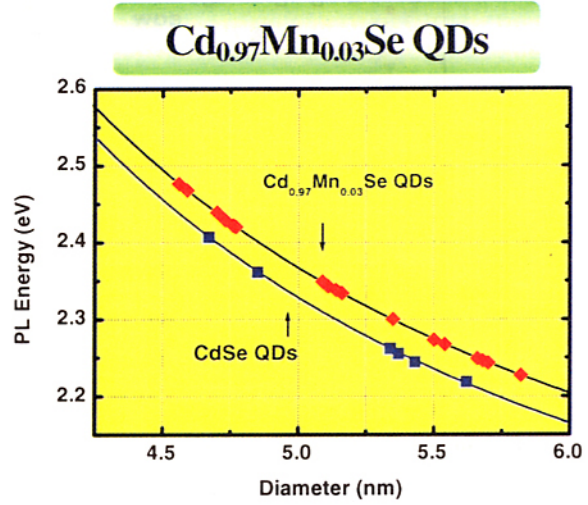


図 2.  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットの発光エネルギーのドット径依存性

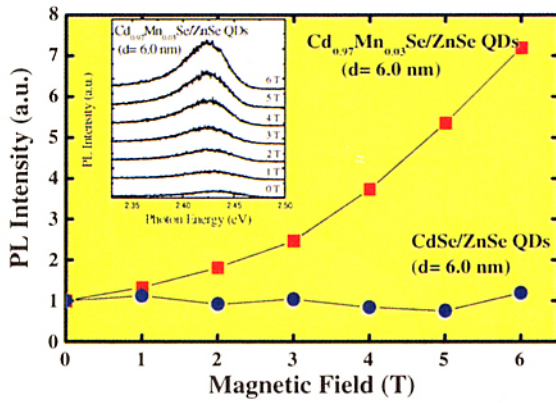


図 3.  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Se}$  量子ドットと CdSe 量子ドットにおける磁場印加による発光強度の変化

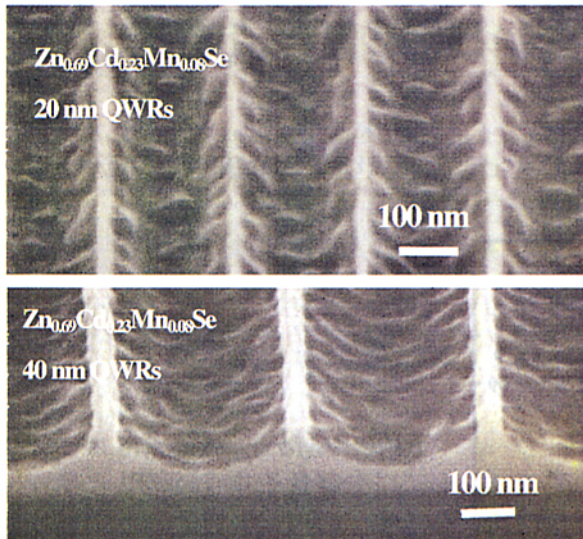


図 4. 電子ビームリソグラフィー法で作製した  $\text{Zn}_{0.69}\text{Cd}_{0.23}\text{Mn}_{0.08}\text{Se}$  量子細線。線幅 20, 40 nm

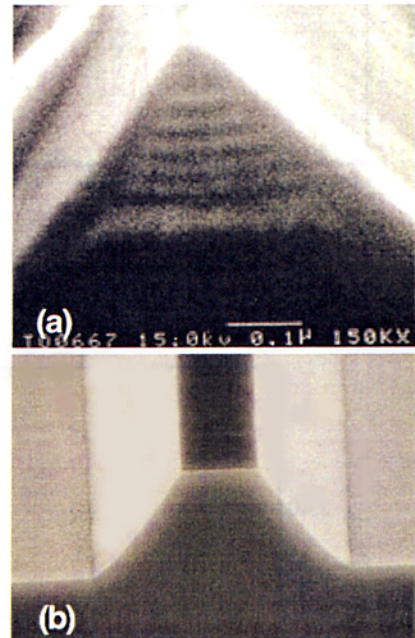


図 5. GaAs メサ基板上に形成した  $\text{ZnSe/Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  量子細線 (a) とメサ加工をした GaAs 基板 (b)

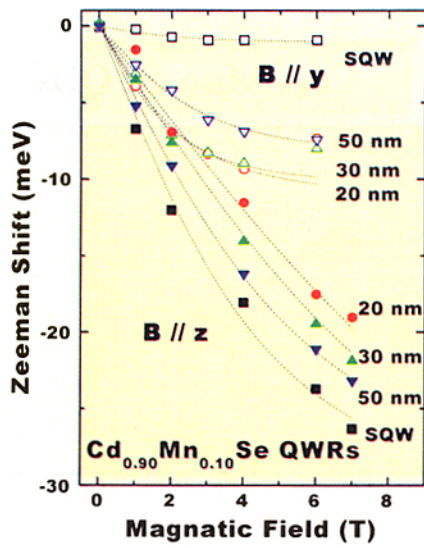


図 6.  $\text{Cd}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Se}$  量子細線の巨大ゼーマンシフトの観測

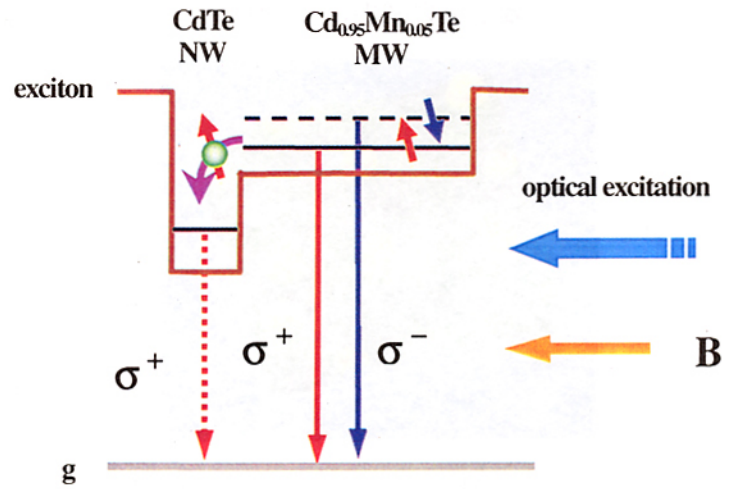


図 7.  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$  量子井戸におけるスピン注入

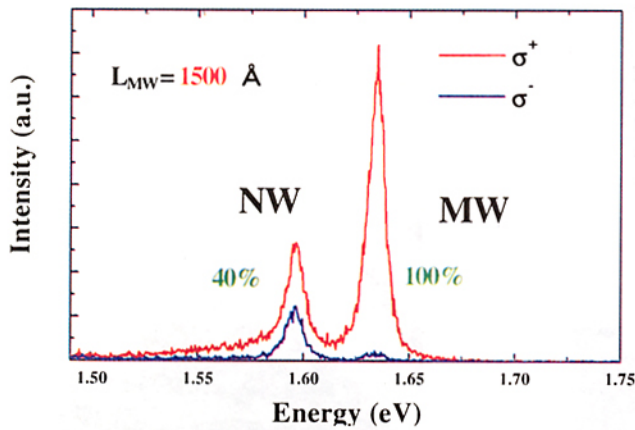


図 8.  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$  量子井戸における円偏光発光スペクトル

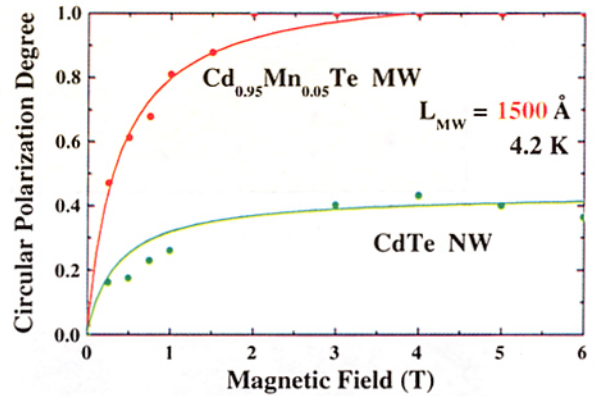


図 9.  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$  量子井戸における  $\text{CdTe}$  井戸への電子スピン注入

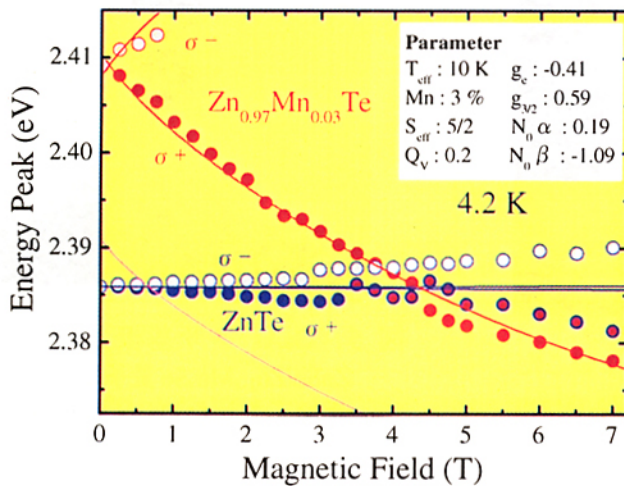


図 10.  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$  スピン分離量子井戸の実現

#### 4. 主要論文リスト

1. J.X. Shen, R. Pittini and Y. Oka, *Asymmetric Luminescence Line Shape and Exciton Energy Relaxation in  $Zn_{1-x}Mg_xCd_ySe$  Epilayers*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3494-3496 (1999).
2. R. Pittini, H. Mitsu, M. Takahashi, J.X. Shen and Y. Oka, *Time Resolved Magneto-Optical Experiments in  $Cd_{1-x}Mn_xTe/ZnTe$  Multiple Quantum Wells*, J. Appl. Phys. **85**, 5938-5340 (1999).
3. M.C. Debnath, I. Souma, E. Shirado, H. Mitsu, T. Sato, J.X. Shen and Y. Oka, *Dynamics of Photoexcited Carriers in Molecular Beam Epitaxy Grown Semimagnetic Epilayers in Magnetic Fields*, J. Appl. Phys. **85**, 5941-5943 (1999).
4. J.X. Shen, Y. Oka, W. Ossau, F. Fischer, A. Waag and G. Landwehr, *Enlarged Paramagnetism by Electron-Electron Exchange Interactions in n-type Modulation Doped  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-x}Mn_xMg_yTe$  Single Quantum Wells*, J. Appl. Phys. **85**, 5947-5949 (1999).
5. Y. Oka, J.X. Shen, K. Takabayashi, N. Takahashi, H. Mitsu, I. Souma and R. Pittini, *Dynamics of Excitonic Magnetic Polarons in Nanostructure Diluted Magnetic Semiconductors*, J. Luminescence **83/84**, 83-89 (1999).
6. J.X. Shen, Y. Oka, C.Y. Hu, W. Ossau, G. Landwehr, K.-J. Friedland, R. Hey, K. Ploog and G. Weimann, *Photoluminescence in Modulation-Doped  $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$  Heterojunctions*, Phys. Rev. **B59**, 8093-8104 (1999).
7. R. Pittini, J.X. Shen, M.C. Debnath, I. Souma, M. Takahashi and Y. Oka, *Transient Behavior of the Excitonic Magnetic Polarons in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Epilayers*, J. Appl. Phys. **87**, 6454-6456 (2000).
8. M.C. Debnath, J.X. Shen, E. Shirado, I. Souma, T. Sato, R. Pittini and Y. Oka, *Spin-Flip Rate of Excitonic Magnetic Polarons in  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$  Quantum Wells*, J. Appl. Phys. **87**, 6457-6459 (2000).
9. N. Takahashi, K. Takabayashi, I. Souma, J.X. Shen and Y. Oka, *Magneto-Luminescence in Quantum Dots and Quantum Wires of II-VI Diluted Magnetic Semiconductors*, J. Appl. Phys. **87**, 6469-6471 (2000).
10. Y. Oka, K. Takabayashi, N. Takahashi, E. Shirado, J.X. Shen, I. Souma, *Magneto-Optical Properties of Nanostructure Diluted Magnetic Semiconductors*, Proc. SPIE Vol. **4086**, 62-67 (2000).
11. K. Shibata, K. Takabayashi, I. Souma, J.X. Shen, K. Yanata and Y. Oka, *Magneto-Luminescence in  $Cd_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$  and  $CdSe/Zn_{1-y}Mn_ySe$  Quantum Dots and Quantum Wells*, Physica E **10**, 358-361 (2001).
12. H. Ikada, T. Saitou, N. Takahashi, K. Shibata, T. Sato, Z. Chen, I. Souma and Y. Oka, *Fabrication and Excitonic Properties of  $Zn_{0.69}Cd_{0.23}Mn_{0.08}Se/ZnSe$  Quantum Wires*, Physica E **10**, 373-377 (2001).
13. M. Nogaku, J.X. Shen, R. Pittini, T. Sato and Y. Oka, *Transient-Level Crossing of Free and Bound Excitonic Magnetic Polarons in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Single Crystals*, Phys. Rev. **B63**, 153314-1-4 (2001).
14. J.X. Shen, R. Pittini, Y. Oka, *Strong Anti-Stokes Photoluminescence of GaAs Free Excitons in  $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$  Heterojunctions*, Phys. Rev. **B64**, 195321-1-5 (2001).
15. Z.H. Chen, M.C. Debnath, K. Shibata, T. Saitou, T. Sato and Y. Oka, *Modification of Exchange Interaction Parameters by Wire Width in  $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te/Cd_{0.90}Mg_{0.10}Te$  Quantum Wires*, J. Appl. Phys. **89**, 6701-6703 (2001).
16. M. Nogaku, R. Pittini, T. Sato, J.X. Shen, Y. Oka, *Formation Dynamics of Free Excitonic Magnetic Polarons in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$* , J. Appl. Phys. **89**, 7287-7289 (2001).
17. K. Kayanuma, E. Shirado, M.C. Debnath, I. Souma, Z. Chen, Y. Oka, *Spin Transport Dynamics of Excitons in  $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$  Quantum Wells*, J. Appl. Phys. **89**, 7278-7280 (2001).



## 5. 外部発表件数

論文                    93    件

### 口頭発表

  国内発表            109    件

  国際会議発表       85    件

特許出願              2    件