

電子科学研究科石

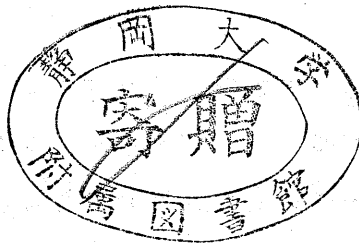
GD
K
27
静岡大学附属図書館

0002512457 R

PbSnTeSe系及びPbEuTeSe系超格子の構造と

レーザ素子への応用に関する研究

静岡大学図書



静岡大学大学院電子科学研究科

電子材料科学専攻

石田 明 広

概要

$\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子と $\text{PbTe} - \text{EuTe}$ 短周期超格子をホットウォール法 (HWE法) を用いて作製し、X線回折による超格子構造の評価及び、サイクロトロン共鳴、光学吸収、Hall効果測定による、超格子のバンド構造に関する研究を行なった。さらに、これらの超格子のレーザ応用への研究も行ない、レーザ発振を確認した。

まず、3種類の $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.24; y=0.00, 0.10, 0.18$) 超格子 (周期 $L=400\text{\AA}$ 、層数 $M=90$) を、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板上に、基板温度 250°C で作製し、超格子中の格子歪と、成長中の構成原子の相互拡散を、X線回折パターンに現われるサテライト構造を解析することにより評価した。 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 超格子では、PbとSnの相互拡散により、格子歪が減少し、他の超格子では格子歪が増加していること、成長中のPbとSnの相互拡散定数は、 250°C の成長温度から予想される値より3桁程度大きくなっていることがわかった。さらに、この拡散は、結晶表面に入射する輻射の高エネルギー成分を遮断することにより一桁程度減少することが明らかになった。

n型 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子 ($L=650\text{\AA}$ 、 $M=70$) のサイクロトロン共鳴を測定し、その超格子中の電子が2次元電気伝導を示していることが確認された。得られたサイクロトロン有効質量は、電子が $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 側に閉じ込められていると仮定して計算した値より約40%重く、電子が PbTe 側に閉じ込められていると考えたとよく説明できることが示される。この測定結果から、 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子は、 PbTe の伝導帯端より上に $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の伝導帯端を持ち、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の価電子帯端が PbTe の伝導帯端と価電子帯端の間にあるタイプI'の超格子であることが明らかになった。 $\text{PbTe} - \text{SnTe}$ 超格子では、 PbTe の伝導帯中に SnTe の価電子帯端がくるタイプIIの超格子であることが予想された。それを確認するために、周期 $L=133\text{\AA}$ 、 162\AA 、 191\AA と $\sim 400\text{\AA}$ の4種の $\text{PbTe} - \text{SnTe}$ 超格子をHWE法により作製し、そのHall効果を測定した。これらの超格子のHall係数は、電子と正孔の共存

により小さな値を示し、その値は磁場強度に大きく依存していた。試料を350°Cでアニールすることにより、Hall係数のアニール時間依存性を測定した結果、周期の小さい超格子ほど速やかなHall係数の増加がみられた。これらは、タイプIIの超格子中に、電子と正孔が共存していることにより説明される。PbTe側にBiドナーをドーピングした周期400ÅのPbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子と、Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te側にTlアクセプタをドーピングした同周期の超格子の光学特性を測定し、観測されたBurstein-Mossシフトを解析した。n型超格子のBurstein-Mossシフトは、 $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度においても非常に小さく、この超格子が、上述のようなタイプI'構造を持つことを示した。さらに、測定されたシフト量から、伝導帯端不連続 ΔE_c が-60 meV程度であることが評価された。

Sn組成の小さいPbTe-PbSnTe超格子やPbTeSe-PbSnTe超格子は、上述のようなタイプI'超格子であり、この構造による電子と正孔の空間的分離のために効率のよいレーザー発振は期待されない。しかし、PbTe(Se)側へのアクセプタドーピングによるバンドベンディングを利用することにより、PbSnTe側への電子と正孔の閉じ込めが可能であると考えられる。このドーピング構造を持つPbTeSe-PbSnTe超格子を活性層に用いた多量子井戸レーザーが作製され、204 K、6 μmでのレーザー発振が確認された。このレーザーの高温での動作と、低温での閾値と発振波長の異常な振る舞いを不純物ドーピングによるバンドベンディングの観点から考察した。PbTeSe、PbSnTe共低温では非常に誘電率が大きく、不純物ドーピングによるバンドベンディングは小さい。このため、タイプI'構造による電子と正孔の空間的分離が生じ、レーザー発振を起こしにくくなる。高温では、低温に比べ誘電率が小さくなり、バンドベンディングが大きくなるため、電子と正孔が共にPbSnTe側に閉じ込められ、レーザー発振を起こしやすくなる。

HWE法を用いてPbTe(～100Å)とEu(～1原子層)を交互に蒸着することにより、PbTe-EuTe短周期超格子をKCl(100)基板上に作製し、X線回折による構造評価と、赤外透過測定によるエネルギーギャップの評価を行なった。超格子のエネルギーギャップは、EuTe平均組成の小さい領域で、EuTe組成の増加とともに増加し、EuTe組成の大きい領域では、量

子サイズ効果により、超格子の周期により決まる一定の値を示した。また、 PbTeSe を超格子活性層の井戸層として使い、 PbTeSe-EuTe 短周期超格子をレーザダイオードのクラッド層と超格子活性層の障壁層として使った PbEuTeSe 多量子井戸レーザを作製し、レーザ発振（175 K以下、 $4.6\ \mu\text{m}\sim 6.2\ \mu\text{m}$ ）を確認した。

目次

	ページ
概要	1- 3
目次	4- 6
第1章 序論	7-14
1-1 半導体超格子	
1-2 IV-VI族半導体の物性とデバイス応用	
1-3 PbSnTe系超格子	
参考文献	
第2章 超格子の理論的基礎	15-28
2-1 超格子中の格子歪	
2-2 超格子構造によるX線の回折	
2-3 超格子の電子状態	
参考文献	
第3章 超格子の作製とX線回折による構造解析	29-40
3-1 PbTeSe-PbSnTe超格子の作製	
3-2 PbTeSe-PbSnTe超格子のX線回折パターン	
3-3 超格子中のSnとPbの相互拡散の評価	
3-4 成長中の大きな拡散の原因と、その減少法	
参考文献	
第4章 PbTe-PbSnTe超格子のバンド構造	41-62
4-1 PbTe-Pb _{0.78} Sn _{0.22} Te超格子の サイクロトロン共鳴	
(i) 超格子の作製と測定	
(ii) 超格子の磁気光学スペクトルとサイクロトロン有効質量	
(iii) PbTe-Pb _{0.78} Sn _{0.22} Te超格子のタイプの評価	

- 4-2 PbTe-SnTe 超格子の半金属的Hall効果
- (i) はじめに
 - (ii) PbTe-SnTe 超格子の作製と異常なHall効果
 - (iii) Hall係数のアニール時間依存性
- 4-3 PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子の
Burstein-Moss 効果
- (i) はじめに
 - (ii) PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子の作製
 - (iii) PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子の
Burstein-Moss シフト

参考文献

- 第5章 PbSnTe系超格子のレーザ素子応用 63-70
- 5-1 ドーピング構造を持つPbTeSe-PbSnTe
MQWレーザ
- 5-2 ドーピング構造を持つMQWレーザの発振特性
- 5-3 MQW活性層のバンド構造
- 5-4 レーザ発振の閾値と出力フォトンエネルギーの
温度依存性

参考文献

- 第6章 PbTe-EuTe短周期超格子の作製とレーザ応用 71-82
- 6-1 PbTe-EuTe短周期超格子の作製と
X線回折による評価
- 6-2 PbTe-EuTe短周期超格子の光学特性
- 6-3 PbTeSe-EuTe短周期超格子を用いた
MQWレーザの作製
- 6-4 PbEuTeSeMQWレーザの発振特性

参考文献

第7章 結論

ページ

83-85

謝辞

86

第1章 序論

1-1 半導体超格子

2種の半導体を多層に周期的に積み重ねた超格子(SL)が、1970年にL. Esakiらにより提案され、¹⁾これが、分子線を用いた新しい物質合成法である分子線エピタキシー法(MBE法)により作製されて以来、²⁾GaAs-GaAlAs超格子をはじめ、半金属-半導体相転移を示すInAs-GaSb超格子や、³⁻⁵⁾電子と正孔の空間的分離による長いキャリア寿命を持つn-i-p-i超格子など、^{6,7)}様々な種類の超格子及び超構造が作製され、研究されてきた。そのなかで、GaAs-GaAlAs系超格子と超薄膜は物性面でも、デバイス応用においても最も活発に研究され、⁸⁻¹³⁾電子の空間的とじ込みを利用した量子井戸レーザや高電子移動度電界効果トランジスタなどのデバイスも作製されている。^{14,15)}その後、狭いエネルギーギャップを持つPbTe-PbSnTeIV-VI超格子¹⁶⁾やHgTe-CdTeII-VI超格子¹⁷⁾の研究、最近ではCdTe-CdMnTe、¹⁸⁾ZnS-ZnSe、¹⁹⁾ZnSe-ZnTe、²⁰⁾ZnTe-ZnMnTe超格子¹⁸⁾などの広いエネルギーギャップを持つII-VI族半導体超格子も作製され、研究されはじめている。これらのII-VI族超格子は、構成物質のバルク結晶や薄膜に比べ、非常に(数桁)強いバンド端発光を示し、新しい発光デバイスへの応用上期待される。

1-2 IV-VI族化合物半導体の物性とデバイス応用

IV-VI族半導体は、IV族、III-V族やII-VI族半導体と比べ、特異な性質を持ち、特に、Pbカルコゲナイド系半導体はこの20年の間に実験的にも理論的にも活発に研究されて来た。²¹⁾これらの半導体は次に示す特徴を持つ。

- ① 6配位になりやすく、結晶構造はNaCl型である。
- ② 伝導帯の極小と価電子帯の極大が共にL点にある直接遷移型のmany valley半導体であり、そのエネルギーギャップは非常に小さい($E_g(\text{PbTe}) = 187 \text{ meV at } 4.2 \text{ K}$)。また、PbTeは大きな有効質量の異方性を持つ($K \equiv m_l / m_t = 10.5$)。
- ③ 低温で、誘電率が非常に大きく($\epsilon(\text{PbTe}) = 1300 \epsilon_0 \text{ at } 4.2$)

K)、スクリーニング効果が大きいいため、キャリアの散乱原因として不純物散乱が効かず、大きなキャリアの移動度を持つ。PbTe系では13Kにおいて $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ の電子移動度を示すものも報告されている。²²⁾

図1-1はPbカルコゲナイド半導体とそれを含む3元混晶系のエネルギーギャップと対応する波長を示す。^{23,24)} $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ や $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ はSnの組成と共にエネルギーギャップが減少し、バンド反転を示す半導体であり、6~30 μm 帯レーザーや検出素子への応用を持つ。 $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ はSの組成とともにエネルギーギャップがPbSeから、PbSのそれまで増加し4.5~8 μm 帯のレーザーや赤外線検出素子への応用を持つ。これらの薄膜や、レーザーダイオードは、ホットウォール法(HWE法)^{22,25,26)} 液相成長法(LPE法)²⁶⁾ MBE法²⁷⁾ を用いて作製されて来た。PbSnTe系では、PbTe- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ダブルヘテロ構造ダイオードレーザーや、PbTeと同程度のエネルギーギャップを持つ $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ と $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ との格子整合型ダブルヘテロ構造ダイオードレーザーが主にLPE法により作製され、170Kでのパルス発振も報告されている。²⁸⁾ また、PbSnSe系やPbSSe系においてもMBE法やHWE法を用いて、それぞれ170K、230Kでのパルス発振が報告されている。^{29,26)}

最近、PbEuTe系混晶薄膜が3~6 μm 帯レーザー材料として注目されて来ている。PbSSe系レーザーが基板としてPbSまたはPbSe単結晶を必要とするのに対し、PbEuTe系レーザーは比較的容易に手にはいるPbTe単結晶が基板となる。さらに、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 混晶は少ないEuTe混晶比で、エネルギーギャップを大幅に変えることが出来る利点を持つ ($dE_g/dx = 6 \text{ eV}$)。これらの薄膜はMBE法を用いてPartinにより作製され、³⁰⁾ ダブルヘテロ型レーザーや270Kでパルス発振する量子井戸(QW)レーザーも報告されている。²⁴⁾ 最近、これらの薄膜のHWE法による作製と、サイクロトロン共鳴による有効質量の測定が報告されている。³¹⁾ しかし、HWE法においては、EuTe組成の大きな良質な薄膜はまだ得られていない。³¹⁾

1-3 PbSnTe系超格子

IV-VI族半導体の物性やレーザー素子応用の研究とともに、IV-VI族半導体超格

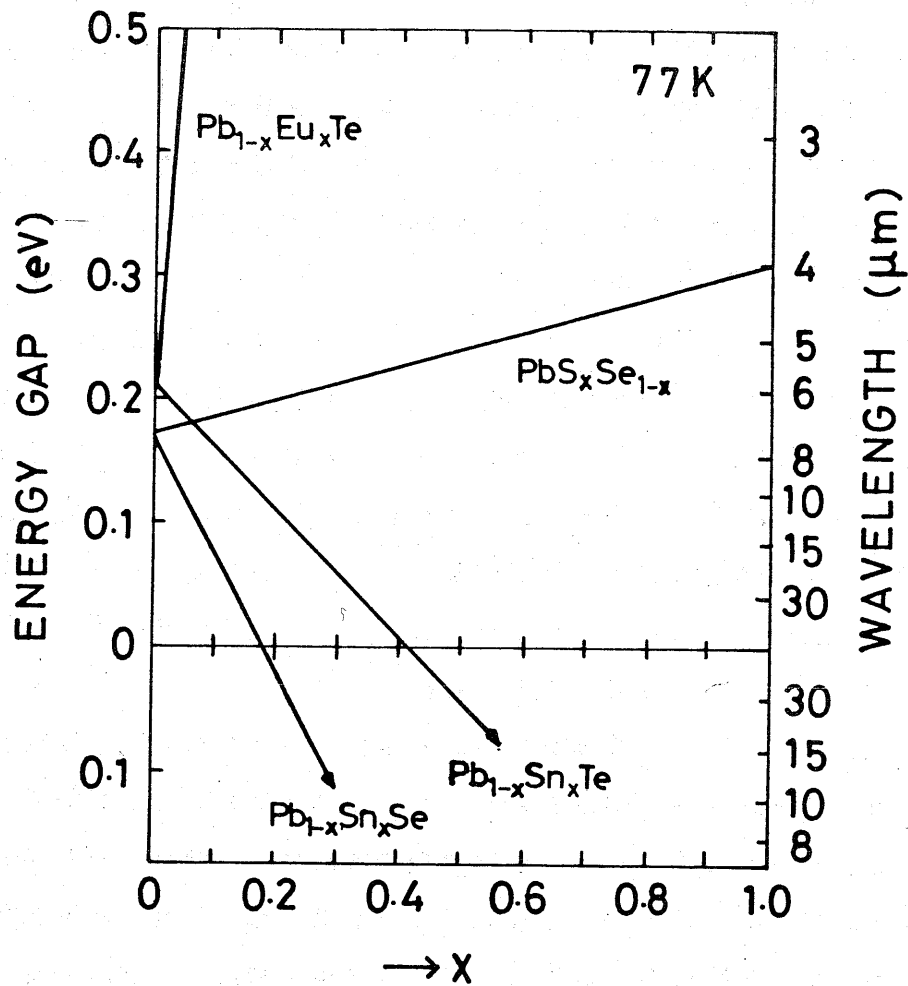


図1-1 Pbカルコゲナイド系混晶半導体のエネルギーギャップの組成依存性。

子の研究も行なわれ、 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子、 $n-i-p-i$ PbTe 超格子、^{32,33)} $\text{PbTe} - \text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 超格子³⁴⁾ や $\text{PbSe} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 超格子³⁵⁾ が報告されている。この中で、 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子は最も活発に研究されて来た。^{16,35-43)} $\text{PbTe} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子は Kinoshita らや、Clemens らにより、 BaF_2 (111) 基板上へ HWE 法を用いて作製された。^{16,39)} Kinoshita らは、超格子の構造をスパッタ-オージェ法により確認し、さらに、 300°C で超格子をアニールした時の Pb と Sn の相互拡散定数 ($D = 2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$) を得ている。¹⁶⁾ また、バンド端吸収特性による超格子のバンド構造の評価やシュブニコフ-ドハース振動による有効質量の評価を行なっている。^{36,37)} Fantner らは超格子を構成する物質間の格子定数差や、基板との熱膨張係数の差により生じる超格子中の格子歪を X 線回折により測定し、 PbTe と $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.12$) の間の格子不整合 (0.25%) は超格子の周期 6000 \AA まで一様な格子歪により解消されていること、超格子層は低温 (4.2 K) で基板からの張力を受け、0.14% 程度歪むことを示している。⁴¹⁾ さらに、サイクロトロン共鳴による有効質量の測定も行なわれてきた。⁴²⁾ これまで、これらの超格子は、電子と正孔にたいする量子井戸の底が PbSnTe 側にあるタイプ I 超格子と仮定して、解析されて来た。^{36-38,40,42)} この PbSnTe 系超格子や、 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 帯レーザー材料として有用な PbEuTe 系超格子を GaAlAs 系超格子に見られるような低閾値、高温発振のレーザー素子へ応用する上で、構成原子の拡散や格子歪とともに、電子と正孔のとじ込めに重要な役割を果たすバンド構造を解析することは非常に重要となる。本研究の目的は $\text{PbTeSe} - \text{PbSnTe}$ 超格子中の構成原子の拡散と格子歪を測定し、低拡散の成長法を開発すること、さらに、この超格子のヘテロ接合タイプとバンド端不連続の値を求め、 PbSnTe 系超格子と PbEuTe 系超格子をレーザー素子へ応用することである。

本論文は次の章からなる。第 1 章の序論に続いて、第 2 章は、超格子の各層の格子不整合により生じる格子歪と、ステップモデルによる X 線回折強度について述べる。さらに、超格子のサブバンド構造と、サイクロトロン有効質量、状態密度の表式を無限に深い量子井戸を例にとって述べる。第 3 章は、超格子中の構成

物質の拡散を $PbTe_{1-y}Se_y - Pb_{1-x}Sn_xTe$ 超格子の X 線回折を測定し理論計算された値と比較することにより述べる。第 4 章では超格子のヘテロ接合のタイプの評価とバンド端不連続の測定法について述べる。ここでは、 $PbTe - Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ 超格子のサイクロトロン共鳴測定により、この超格子が $PbTe$ 側に電子に対する量子井戸の底をもつタイプ I' の超格子であることが示される。さらに、 $PbTe - SnTe$ 超格子の Hall 測定により、この超格子が半金属的性質を持つタイプ II 超格子であることが示される。最後に、 $PbTe - Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ 超格子の吸収特性に見られる Burstein-Moss シフトから、この超格子は、 $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ の伝導帯端が $PbTe$ のそれより約 60 meV 上にあるタイプ I' 超格子であることが示される。第 5 章は $PbTeSe - PbSnTe$ タイプ I' 超格子のレーザ素子応用について述べる。そこでは、 $PbTeSe$ 側へのアクセプタドープによるバンドベンディングを利用することにより、電子と正孔の $PbSnTe$ 側への空間的な閉じ込めが可能になることが示される。第 6 章は $PbTe - EuTe$ 短周期超格子の作製とレーザ素子応用について述べる。第 7 章は結論である。

参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
- 2) A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 19, 467 (1971).
- 3) G. A. Sai-Halasz, L. L. Chang, J. M. Welter, C. A. Chang, and L. Esaki, Solid State Commun. 27, 935 (1978).
- 4) H. Sakaki, L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, C. A. Chang, and L. Esaki, Solid State Commun. 26, 589 (1978).
- 5) L. L. Chang, N. Kawai, G. A. Sai-Halasz, R. Ludeke, and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 35, 939 (1979).
- 6) G. H. Döhler, H. Künzel, D. Olego, K. Ploog, P. Ruden, and H. J. Stolz, Phys. Rev. Lett. 47, 864 (1981).
- 7) G. H. Döhler and P. Ruden, Surface Science 142, 474 (1984).
- 8) R. Dingle, Festkörperprobleme XV (1975) p. 21.

- 9) R.Dingle, H.L.Störmer, A.C.Gossard and W.Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 33,665(1978).
- 10) L.L.Chang, H.Sakaki, C.A.Chang, and L.Esaki, Phys. Rev. Lett. 38,1489(1977).
- 11) D.C.Tsui, A.C.Gossard, B.F.Field, M.E.Cage, and R.F.Dziuba, Phys. Rev. Lett. 48,3(1982).
- 12) M.Nagamura, Y.Suzuki, and H.Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 20,L623 (1981).
- 13) A.Kaslalsky, S.Luryi, A.C.Gossard, and R.Hendel, IEEE Electron Device Lett., Vol.EDL-5,57(1984).
- 14) W.T.Tsang, Appl.Phys.Lett. 39,786(1981).
- 15) T.Mimura, S.Hiyamizu, T.Fujii, and K.Nanbu, Jpn.J.Appl.Phys. 19,L225(1980).
- 16) H.Kinoshita and H.Fujiyasu, J.Appl.Phys. 51,5845(1980).
- 17) J.P.Faurie, A.Million, and J.Piangoet, Appl. Phys. Lett. 41, 713(1982).
- 18) R.L.Gunshov, L.A.Kolodziejski, N.Otsuka, and S.Datta, 2nd Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structures, Sep.9-13, Kyoto,1985.
- 19) H.Fujiyasu, H.Takahashi, H.Shimizu, A.Sasaki, and H.Kuwabara, Proc. 17th Int.Conf on Physics of Semiconductors, Aug.San Francisco , California,1984.
- 20) H.Fujiyasu, K.Mochizuki, Y.Yamazaki, M.Aoki, H.Kuwabara,Y.Nakanishi, and G.Shimaoka, 2nd Int Conf on Modulated Semiconductor Structures, Sep.9-13, Kyoto, 1985.
- 21) Narrow Gap Semiconductors (Springer Tracts in Modern Physics 98) Edited by G. Höhler, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,1983) p.1-117.
- 22) A.Lopez-Otero, J. Appl. Phys. 48,446(1977).
- 23) J.Hesse and H.Preier, Festkörperprobleme XV (1975) p.229.

- 24) D.L.Partin, Superlattices and Microstructures, (Academic press, London,1985), Vol.1, p.131.
- 25) I.Kasai, D.W.Bassett, J.Horning, J.Appl.Phys. 47, 3167(1976).
- 26) H.Preier, Appl.Phys. 20, 189(1979).
- 27) D.L.Partin and Wayne Lo, J.Appl.Phys. 52, 1579(1981).
- 28) K.Shinohara, Y.Nishizima, H.Fukuda, and H.Ebe, 9th Int.Conf. on IR and μ Waves, Takarazuka, (1984) p.71.
- 29) P.Norton, G.Knoll and K.-H.Bachem, Int.Conf. on Molecular Beam Epitaxy , August 1-3, 1984, San Francisco, California.
- 30) D.L.Partin, J.Electronic Materials, 13,493(1984).
- 31) A.Krost, B.Harbecke, R.Faymonville, H.Schlegel, E.J.Fantner, K.E.Ambrosch and G.Bauer, J.Phys. C 18,2119(1985).
- 32) H.Kinoshita, T.Sakashita, and H.Fujiyasu, J.Appl.Phys. 52, 2869(1981).
- 33) W.Jantsch, G.Bauer, P.Pichler and H.Clemens, Appl.Phys.Lett. 47, 738 (1985).
- 34) D.L.Partin, J.Vac.Sci.Technol., 21, 1 (1982).
- 35) K.Murase, S.Shimomura, S.Takaoka, A.Ishida, and H.Fujiyasu, Superlattices and Microstructures (Academic press, London, 1985), Vol.1, p.177.
- 36) H.Kinoshita, H.Fujiyasu, A.Ishida, and H. Kuwabara, Physics of Narrow Gap Semiconductors(Springer-Verlag,Berlin Heidelberg,1982) p.368.
- 37) H.Kinoshita, S.Takaoka, K.Murase, and H.Fujiyasu, Proc. of 2nd Int. Symp. on Molecular Beam Epitaxy and Related Clean Surface Techniques, Tokyo, 1982, (Molecular Beam Epitaxy and Clean Surface Techniques) The Japan Society of Applied Physics (1982) p.61.
- 38) H.Fujiyasu, A.Ishida, H.Kuwabara, S.Shimomura, S.Takaoka and K.Murase, Surface Science, 142, 579 (1984).

- 39) H.Clemens, E.J.Fantner and G.Bauer, Rev. Sci. Instr. 54, 685 (1983).
- 40) M.Kriechbaum, K.E.Ambrosch, E.J.Fantner, H.Clemens, and G.Bauer Phys.Rev. B 30, 3394(1984).
- 41) E.J.Fantner, H.Clemens and G.Bauer, Advances in Xray analysis 27, (1984).
- 42) P.Pichler, E.J.Fantner, G.Bauer, H.Clemens, H.Pascher, M.V.Ortemberg and M.Kriechbaum, Superlattices and Microstructures, Vol.1, 1 (1985).
- 43) H.Pascher, G.Bauer and H.Clemens, Solid State Commun, 55,765(1985).

第2章 超格子の理論的基礎

この章では、超格子を構成する材料間の格子定数の不整合から生じる超格子中の格子歪と、X線回折パターンに現われるサテライトピークの相対強度について述べる。さらに、超格子中の量子準位と、状態密度、サイクロトロン有効質量についての表式も、無限に深い1次元量子井戸を例にとり導く。ここでは、 $E-k$ 関係の非放物線性と、バンドの異方性が考慮されている。

2-1 超格子中の格子歪

超格子中の各層間の格子定数の不整合や、基板と超格子との格子定数の不整合、さらに、基板と超格子との熱膨張係数の差は、超格子中の各層の格子歪ませる。¹⁾ このような超格子中の格子歪はX線回折による超格子の構造解析や、構成物質の拡散を評価する際に重要となる。^{2,3)} さらに、これらの格子歪は超格子を構成する物質の価電子帯端や、伝導帯端のエネルギーを変化させるため、サイクロトロン共鳴、その他の方法によりバンド構造を評価する際にも重要となる。⁴⁾ この節では、超格子中の各層間の格子定数の不整合により生じる格子歪について述べる。

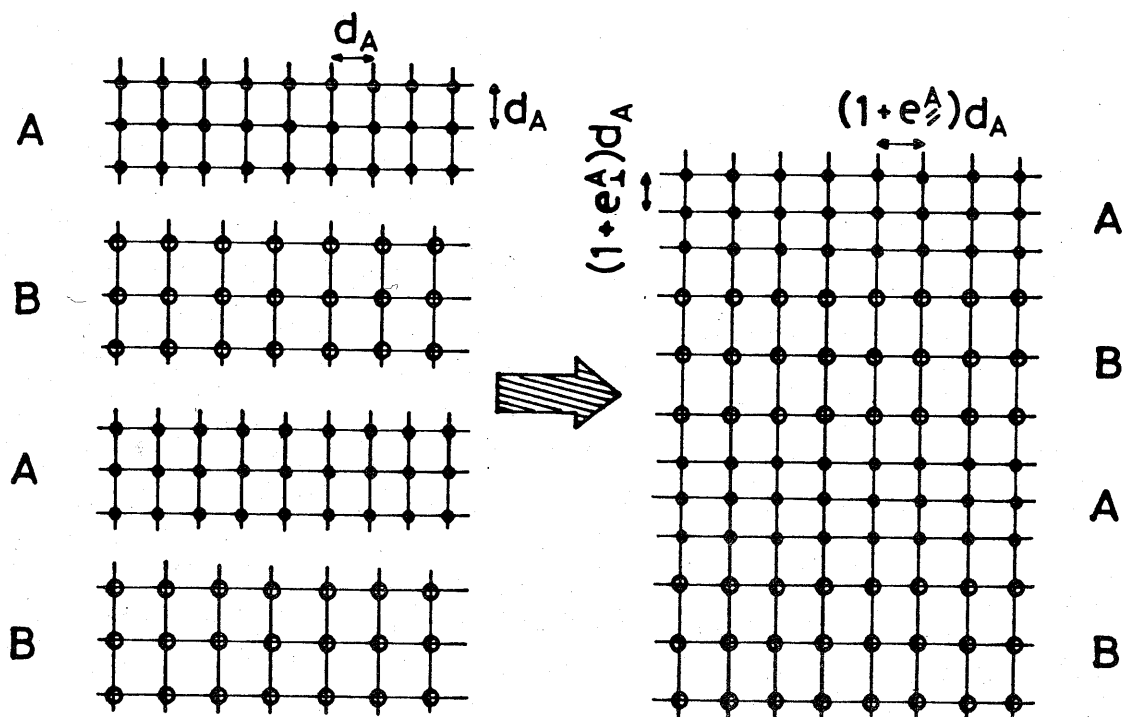


図2-1 超格子中の格子歪

図2-1は、超格子を構成する2種の物質の格子定数の不整合により生じる格子歪のモデルを示す。超格子中では、面内に一定の格子定数を持ち、面に垂直な方向の格子定数は、歪によるエネルギー増加を最小にするように決まると考えられる。この面内と面に垂直方向（z軸方向）の格子歪を、それぞれ $e_{//}^i$ 、 e_{\perp}^i ($i = A, B$) で表わす。

まず、 $[100]$ 方向に超格子を作製した場合の格子歪を考える。このとき、歪エネルギーは次式で与えられる。⁵⁾

$$U_1 = (1/2) \{ C_{11}^i (e_{xx}^i{}^2 + e_{yy}^i{}^2 + e_{zz}^i{}^2) + C_{44}^i (e_{yz}^i{}^2 + e_{zx}^i{}^2 + e_{xy}^i{}^2) + 2 C_{12}^i (e_{yy}^i e_{zz}^i + e_{zz}^i e_{xx}^i + e_{xx}^i e_{yy}^i) \} \quad (2-1)$$

$$= (1/2) C_{11}^i (2 e_{//}^i{}^2 + e_{\perp}^i{}^2) + C_{12}^i (e_{//}^i{}^2 + 2 e_{//}^i e_{\perp}^i) \quad (2-2)$$

ここで、 $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) は elastic stiffness constant である。 $e_{//}^i$ と e_{\perp}^i の関係は、各層の歪エネルギーを最小にする条件、

$$\partial U_1 / \partial e_{\perp}^i = 0 \quad (2-3)$$

により、次の式で与えられる。

$$e_{\perp}^i / e_{//}^i = -2 C_{12}^i / C_{11}^i \equiv P_{(100)}^i \quad (2-4)$$

超格子の面内の格子歪に対する面に垂直方向の格子歪の比 $P_{(100)}^i$ は、 $PbTe$ 、 $SnTe$ に対し、それぞれ、 -0.13 、 -0.03 となる。⁶⁾ $[100]$ $PbSnTe$ 超格子においては、超格子面に垂直方向の格子定数は面内の歪の影響をほとんど受けないことが分かる。 $e_{//}^i$ は、超格子系の歪エネルギーを最小にする条件、

$$(d U_A / d e_{//}^A) L_A + (d U_B / d e_{//}^B) L_B = 0 \quad (2-5)$$

から求められる。ここで、 L_A 、 L_B はそれぞれ各物質の層の厚さを示す。こうして、超格子中の面内の格子定数と、面に垂直な方向の格子定数は次式で与えられる。

$$d_{\parallel} = d_A (1 + e_{\parallel}^A) = d_B (1 + e_{\parallel}^B)$$

$$= (G_{(100)}^A L_A d_A + G_{(100)}^B L_B d_B) / (G_{(100)}^A L_A + G_{(100)}^B L_B) \quad (2-6)$$

$$d_{\perp}^i = d_i + (d_{\parallel} - d_i) P_{(100)}^i \quad (2-7)$$

ここで、 $P_{(100)}^i$ は式 (2-4) で定義される量であり、 $G_{(100)}^i$ は次式で与えられる。

$$G_{(100)}^i = c_{11}^i + c_{12}^i - 2 c_{12}^i{}^2 / c_{11}^i \quad (2-8)$$

次に、 $[111]$ 方向へ超格子を作製した時の格子歪と格子定数を考える。面内と面に垂直方向の歪 e_{\parallel}^i 、 e_{\perp}^i を用いると、 x ; (100) 、 y ; (010) 、 z ; (001) の座標系から見た歪 $e_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) は次式で表わされる。

$$e_{xx}^i = e_{yy}^i = e_{zz}^i = (2 e_{\parallel}^i + e_{\perp}^i) / 3 \quad (2-9)$$

$$e_{xy}^i = e_{yz}^i = e_{zx}^i = 2 (e_{\perp}^i - e_{\parallel}^i) / 3 \quad (2-10)$$

このとき、式 (2-1) で与えられる各層の歪エネルギーは

$$U_i = (1/6) \{ 4 (c_{11}^i + c_{44}^i + 2 c_{12}^i) e_{\parallel}^i{}^2 + 4 (c_{11}^i - 2 c_{44}^i + 2 c_{12}^i) e_{\parallel}^i e_{\perp}^i + (c_{11}^i + 4 c_{44}^i + 2 c_{12}^i) e_{\perp}^i{}^2 \} \quad (2-11)$$

と書ける。歪エネルギーを最小にする条件式 (2-3)、(2-5) から e_{\parallel}^i 、 e_{\perp}^i が計算され、面間隔 d_{\parallel} 、 d_{\perp}^i ($i = A, B$) は次式のように表わされる。

$$d_{\parallel} = (G_{(111)}^A L_A d_A + G_{(111)}^B L_B d_B) / (G_{(111)}^A L_A + G_{(111)}^B L_B) \quad (2-12)$$

$$d_{\perp}^i = d_i + (d_{\parallel} - d_i) P_{(111)}^i \quad (2-13)$$

ここで、 $P_{(111)}^i$ 、 $G_{(111)}^i$ は次式で与えられる量である。

$$G_{(111)}^i = (c_{11}^i + 2 c_{12}^i) c_{44}^i / (c_{11}^i + 2 c_{12}^i + 4 c_{44}^i) \quad (2-14)$$

$$P_{(111)}^i = - (2 c_{11}^i + 4 c_{12}^i - 4 c_{44}^i) / (c_{11}^i + 2 c_{12}^i + 4 c_{44}^i) \quad (2-15)$$

$P_{(111)}^i$ の値は PbTe、SnTe において、それぞれ、-1.08、-1.11 となる。⁶⁾ $[111]$ PbSnTe 超格子の面に垂直方向の格子定数は、面内の格子歪の影響を受けて大きく変化することが分かる。

2-2 超格子構造による X 線の回折

この節では、超格子構造による X 線の回折 (サテライト) について述べる。

図 2-2 は、 BaF_2 (111) 面上に作製した PbTe-PbSnTe 超格子の概略図を示す。PbTe と PbSnTe の面に垂直方向の格子間隔をそれぞれ d_{\perp}^A 、 d_{\perp}^B とおき、層の厚さをそれぞれ L_A 、 L_B で表わす。また、A と B の境界での格子間隔を $(d_{\perp}^A + d_{\perp}^B) / 2$ と仮定する。図 2-2 に示されるように、超格子面に角度 θ で入射し、同じ角度で出ていく X 線 (波長 λ) の回折強度を考える。超格子による回折振幅 $A(\theta)$ は、X 線の超格子中での吸収を考えないと、各層からの回折振幅の和として次式で与えられる。

$$A(\theta) = \sum_{mn} F_{mn} \exp(-i4\pi l_{mn} \sin \theta / \lambda) \quad (2-16)$$

ここで、 l_{mn} は超格子表面から第 m 超格子層の第 n 番目の格子面までの距離で

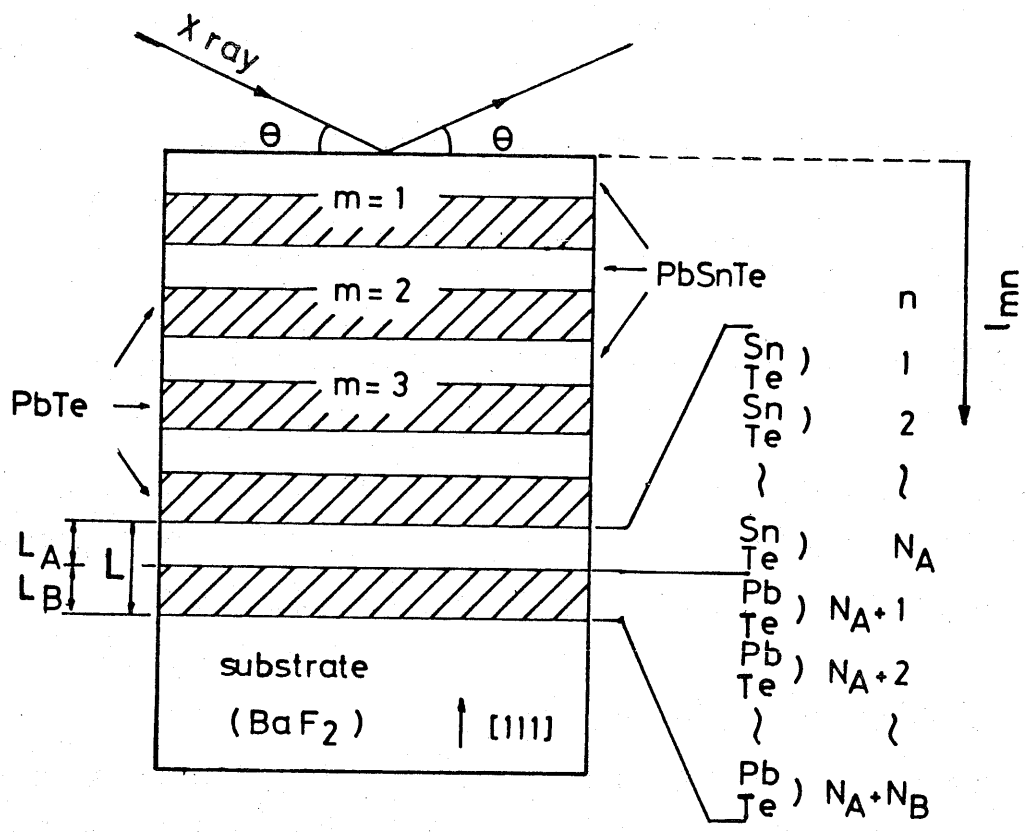


図 2 - 2 PbTe - PbSnTe 超格子の概略図

あり、 F_{mn} は第 m 超格子層の第 n 番目の格子面の構造因子である。 F_{mn} は次式で与えられる。

$$F_{mn} = \begin{cases} f_{pb} + f_{Te} \exp(-i2\pi d_{\perp}^A \sin\theta / \lambda) \equiv F_A; & (1 \leq n \leq N_A) \\ f_{pb} x + f_{Sn}(1-x) + f_{Te} \exp(-i2\pi d_{\perp}^B \sin\theta / \lambda) \equiv F_B; & (N_A + 1 \leq n \leq N_A + N_B) \end{cases} \quad (2-17)$$

このとき、式(2-16)は次式の形に書ける。

$$A(\theta) = \frac{1 - \exp(-i4\pi M L \sin\theta / \lambda)}{1 - \exp(-i4\pi L \sin\theta / \lambda)} \left[F_A \frac{1 - \exp(-i4\pi N_A d_{\perp}^A \sin\theta / \lambda)}{1 - \exp(-i4\pi d_{\perp}^A \sin\theta / \lambda)} + F_B \exp\{-i2\pi(2L_A - d_{\perp}^A + d_{\perp}^B)\sin\theta / \lambda\} \frac{1 - \exp(-i4\pi N_B d_{\perp}^B \sin\theta / \lambda)}{1 - \exp(-i4\pi d_{\perp}^B \sin\theta / \lambda)} \right] \quad (2-18)$$

[] 内第一項は $2 d_{\perp}^A \sin\theta = n\lambda$ (n : 整数) を満たす角度 θ で最大となる関数であり、第二項は、 $2 d_{\perp}^B \sin\theta = n'\lambda$ (n' : 整数) を満たす角度 θ で最大となる。[] 外の係数項は、[] 内の関数に比べより急激に変化し、 $2L \sin\theta = N\lambda$ (N : 整数) を満たす角度 θ で非常に鋭いピークを持つ。X線の回折強度は $A(\theta)$ の2乗で与えられ、回折ピークは $2L \sin\theta = N\lambda$ を満たす角度 θ に (非常に近い所に) 現われることが分かる。また、これらのピークのうち、各層の格子面間隔に対応するブラッグ角付近の回折ピークは大きな値を持つことになる。超格子中の格子歪や拡散は超格子中の格子定数分布を大きく変え、それにより、超格子のX線回折パターンを大きく変化させるため、X線回折は超格子中の格子歪や拡散を評価する有力な手段となる。

2-3 超格子の電子状態

この節では、超格子中のサブバンド構造、状態密度とサイクロトロン有効質量について、 $E-k$ 関係の非放物線性と異方性を考慮して、無限に深い量子井戸を例にとって述べる。

図2-3に、超格子を構成する物質 ($Pb_{1-x}Sn_xTe$) のバンド端付近の等エネルギー面と、座標軸の関係をしめす。等エネルギー面の長軸方向へのバンド端有効質量を m_{l0} で表わし、それと垂直方向のバンド端有効質量を m_{t0} とする。この図では、 k_z 軸と等エネルギー面の長軸とのなす角を α とし、この長軸が k_z-k_x 面内にくるように k_x 軸を選んでいる。このときのバンド端の逆有効質量テンソル $[1/m_{ij}]$ は次式で与えられる。

$$[1/m_{ij}] = \begin{pmatrix} 1/m_{xx} & 1/m_{xy} & 1/m_{xz} \\ 1/m_{yx} & 1/m_{yy} & 1/m_{yz} \\ 1/m_{zx} & 1/m_{zy} & 1/m_{zz} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos^2\alpha/m_{t0} + \sin^2\alpha/m_{l0} & 0 & (1/m_{l0} - 1/m_{t0})\sin\alpha\cos\alpha \\ 0 & 1/m_{t0} & 0 \\ (1/m_{l0} - 1/m_{t0})\sin\alpha\cos\alpha & 0 & \sin^2\alpha/m_{t0} + \cos^2\alpha/m_{l0} \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

Kaneタイプの非放物線性を考慮すると、⁸⁾ エネルギーと波数の関係は次式で与えられる。

$$E(1 + E/E_g) = (\hbar^2/2) (k_x^2/m_{xx} + k_y^2/m_{yy} + k_z^2/m_{zz} + k_z k_x/m_{zx}) \quad (2-20)$$

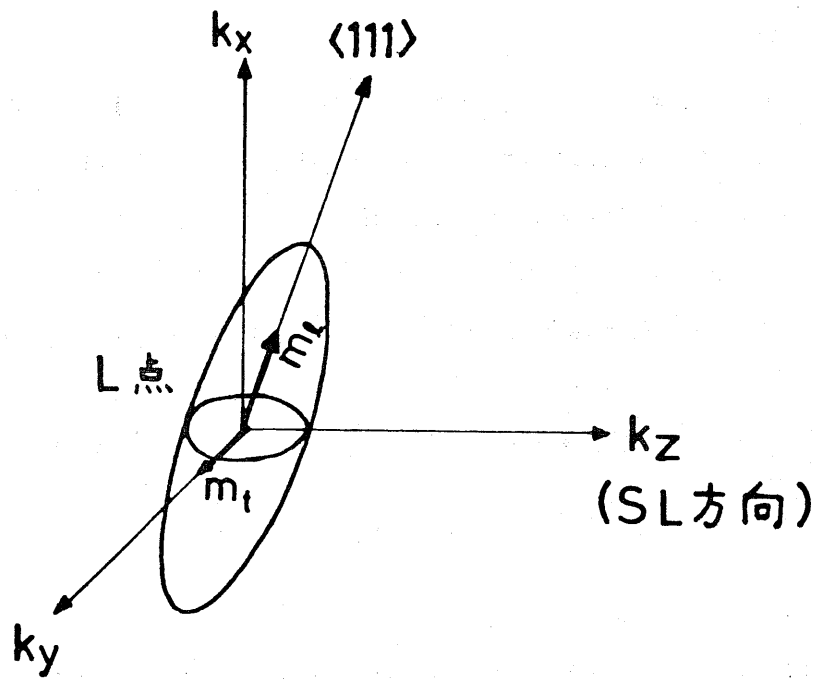


図 2 - 3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の L 点での等エネルギー面

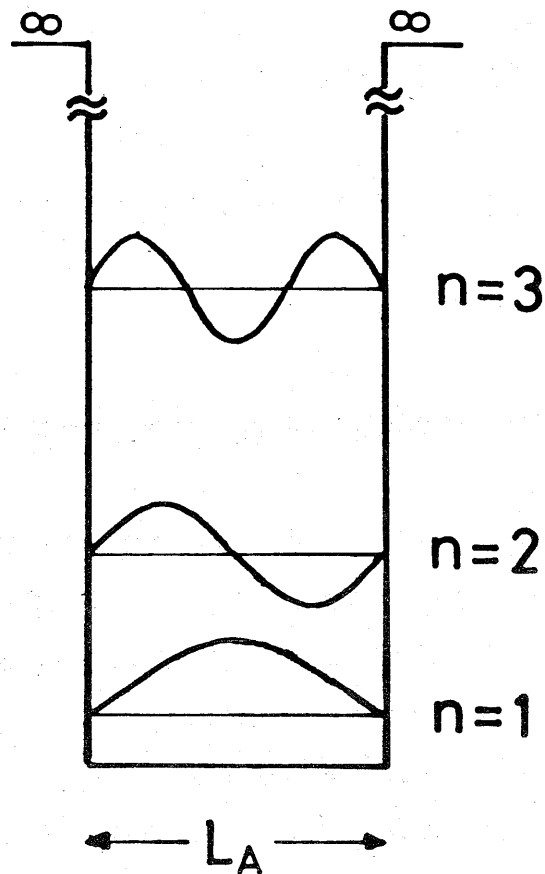


図 2 - 4 無限に深い量子井戸中の量子準位と波動関数

図 2-4 に示す無限に深い量子井戸中の電子状態を考える。井戸中の波動関数は、進行波と反射波の重ね合わせで表わされる。反射波の k_x 、 k_y 成分とエネルギーは保存され、波動関数は次式の形に書かれる。

$$\begin{aligned} \Psi &= [A \exp(ik_z z) + B \exp\{-i(k_z + 2m_{zz}/m_{zx})z\}] \exp\{i(k_x x + k_y y)\} \\ &= [A \exp\{i\{(m_{zz}/m_{zx})k_x + k_z\}z\} + B \exp\{-i\{(m_{zz}/m_{zx})k_x + k_z\}z\}] \\ &\quad \times \exp [ik_x \{x - (m_{zz}/m_{zx})z\} + ik_y y] \end{aligned} \quad (2-21)$$

この波動関数は、井戸の境界 ($z = 0, L_A$) で 0 となるので、 $0 \leq z \leq L_A$ の範囲で次式のように書ける。

$$\Psi = C \exp [ik_x \{x - (m_{zz}/m_{zx})z\} + ik_y y] \sin (n\pi z / L_A) \quad (2-22)$$

このときエネルギーと波数の関係は次式で与えられる。

$$E(1+E/E_g) = (\hbar^2/2) [(1/m_{xx} - m_{zz}/m_{zx}^2) k_x^2 + k_y^2/m_{yy} + (n\pi/L_A)^2/m_{zz}] \quad (2-23)$$

または、

$$E(1+E/E_g) = (\hbar^2/2) [k_x^2 / (\cos^2 \alpha + K \sin^2 \alpha) m_{t0} + k_y^2 / m_{t0} + (n\pi/L_A)^2 / m_{zz}] \quad (2-24)$$

ここで、 K は m_{l0}/m_{t0} で定義されるバンドの異方性である。式 (2-23) から次の事がわかる。 z 方向への一次元量子井戸は、エネルギーを z 方向に $E_n (1 + E_n/E_g) = \hbar^2 (n\pi/L_A)^2 / 2m_{zz}$ で量子化し、 x 方向の逆有効質量 $1/m_{xx}$ を $1/m_{xx}' = (1/m_{xx} - m_{zz}/m_{zx}^2)$ [$= 1 / (\cos^2 \alpha + K \sin^2 \alpha) m_{t0}$] に変化させる。⁹⁾ m_{zz} 、 m_{zx}^2 は常に正であることを考えると、 m_{xx} は z 方向の量子化により常に増加することがわかる。図 2-5 は、周期的井戸型ポテンシャルと、その中での伝導電子のエネルギー準位

と波動関数を示す。ポテンシャル障壁 V が十分高いときには、波動関数の障壁層へのしみ込みが小さく、エネルギーと波数の関係 ($E-k$ 関係) は式 (2-23) で与えられる。ポテンシャル障壁の高さ V が小さくなると波動関数のしみ込みが大きくなり、量子準位のエネルギーが下がる。障壁層の厚さが薄くなると、隣り合う量子井戸の波動関数が相互作用するようになり、縮退していた量子準位が分裂し、サブバンドとよばれる小さなエネルギー帯を形成する。図 2-6 (a)、(b)、(c) はそれぞれ、三次元物質、無限に深い量子井戸から成る超格子、有限井戸から成る超格子のバンド図を示す。これらのサブバンド構造に対応する等エネルギー面は図 2-6 (d)、(e)、(f) にそれぞれ示されている。

次に、超格子の状態密度について述べる。超格子の状態密度は等エネルギー面の包む体積のエネルギー微分に比例し、次式で与えられる。

$$D(E) = 2 / (2\pi)^3 \cdot \partial V(E) / \partial E \quad (2-25)$$

これは、無限に深い量子井戸からなる超格子に対しては簡単に計算できる。 n 番目のサブバンドに対応する等エネルギー面の包む体積 $V_n(E)$ は、式 (2-24) から、次式で表わされることがわかる。

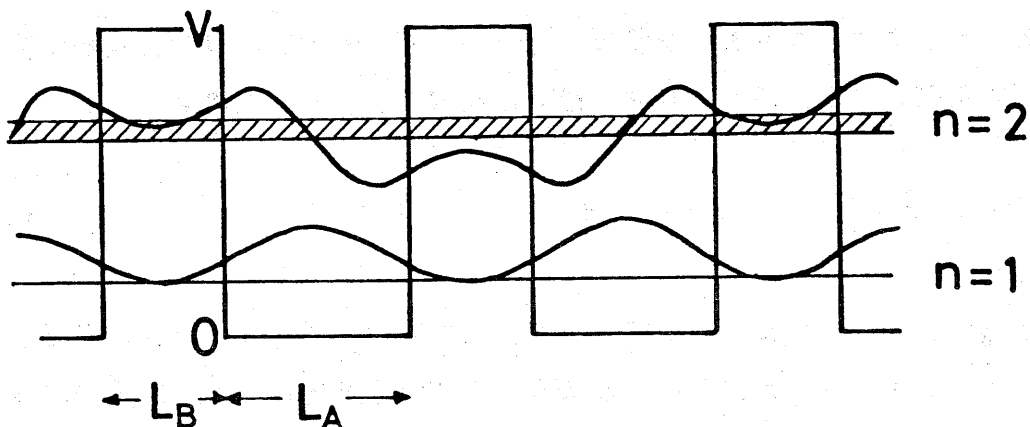


図 2-5 周期的井戸型ポテンシャル中のサブバンドと波動関数

$$V_n(E) = \{(2\pi)^2/L\hbar^2\} m_{t0} (\cos^2\alpha + K\sin^2\alpha)^{1/2} \\ \times \{ E(1+E/E_g) - (n\pi/L_A)^2/m_{zz} \} \quad (2-26)$$

したがって、この超格子のvalley当たりの状態密度 $D_V(E)$ は、各サブバンドの状態密度 $D_{nV}(E)$ を加えることにより次式で与えられる。

$$D_V(E) = (Nm_{t0}/\pi\hbar^2L) (\cos^2\alpha + K\sin^2\alpha)^{1/2} (1 + 2E/E_g) \quad (2-27)$$

ここで、 N はエネルギー E より下にあるサブバンドの数である。一方、三次元結晶のvalley当たりの状態密度は次式で与えられる。

$$D_{3dv}(E) = \{(2K)^{1/2}m_{t0}^{3/2}/\pi^2\hbar^3\} \{E(1+E/E_g)\}^{1/2} (1+2E/E_g) \quad (2-28)$$

図2-6 (g)、(h)にこの三次元系の状態密度と、式(2-27)で与えられる状態密度を示す。さらに、図2-6 (c)のバンド構造に対応する状態密度を、図2-6 (i)に示す。階段状の二次元系の状態密度は三次元系の状態密度 D_{3dv} の $L_A / (L_A + L_B)$ 倍にそって増加しているのが分かる。

一方、サイクロトロン有効質量は、電子のサイクロトロン運動の波数空間の軌道が囲む面積 $A(E)$ のエネルギー微分に比例し、次式で定義される。

$$m_c(E) = (\hbar^2 / 2\pi) (\partial A(E) / \partial E) \quad (2-29)$$

二次元系において、 n 番目のサブバンド上の電子がサイクロトロン運動により囲む面積 $A_n(E)$ は、 z 軸と加える磁界の成す角を θ とおくと、次式で表わされる。

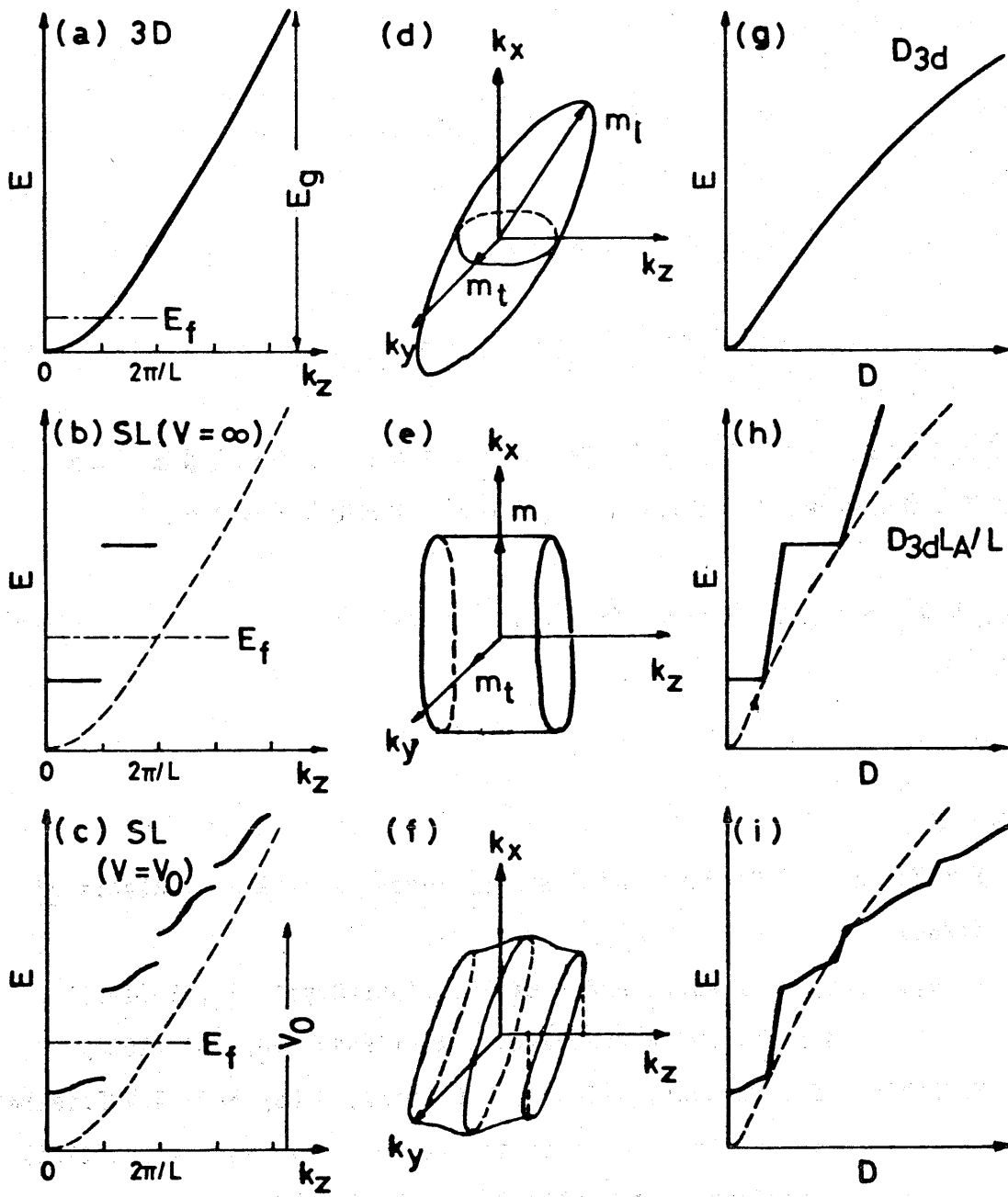


図 2-6 超格子のバンド構造と状態密度。3次元系及び無限井戸からなる超格子と有限井戸からなる超格子の $E-k$ 関係はそれぞれ (a) ~ (c) に示されている。それらに対応する等エネルギー面と状態密度はそれぞれ (d) ~ (f)、(g) ~ (i) に示されている。

$$A_n(E, \theta) = (2\pi/\hbar^2) m_{t0} (\cos^2\alpha + K\sin^2\alpha)^{1/2} \\ \times \{ E(1+E/E_g) - (n\pi/L_A)^2/m_{zz} \} / \cos\theta \quad (2-30)$$

したがって、サイクロトロン有効質量は、

$$m_{cn}(E, \theta) = m_{t0} (\cos^2\alpha + K\sin^2\alpha)^{1/2} (1+2E/E_g) / \cos\theta \quad (2-31)$$

で与えられる。一方、三次元系におけるサイクロトロン有効質量は、等エネルギー面の長軸と磁界とのなす角を θ' とすると、次式で与えられる。

$$m_{cn}(E, \theta') = m_{t0} \{K/(\cos^2\theta' + K\sin^2\theta')\}^{1/2} (1+2E/E_g) \quad (2-32)$$

参考文献

- 1) E.J.Fantner, H.Clemens and G.Bauer, *Advances in Xray analysis* 27, (1984).
- 2) A.Segmüller, P.Krishna, and L.Esaki, *J.Appl.Cryst.* 10, 1 (1977).
- 3) A.Ishida, M.Aoki, and H.Fujiyasu, *J.Appl.Phys.* 58, 797 (1985).
- 4) P.Pichler, E.J.Fantner, G.Bauer, H.Clemens, H.Pascher, M.V.Ortemberg and M.Kriechbaum, *Superlattices and Microstructures*, Vol.1,1(1985).
- 5) C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Wiley, New York, 1971) p.133.
- 6) A.J.Miller, G.A.Saunders, Y.K.Yogurtcu, *J.Phys. C* 14, 1569 (1981).
- 7) A.Segmüller, A.E.Blakeslee, *J.Appl.Cryst.* 6, 19 (1973).
- 8) Y.I.Ravich, B.A.Efimova, and V.I.Tamarchenko, *Phys.Stat.Sol.* (b) 43, 11 (1971).
- 9) F.Stern and W.E.Howard, *Phys.Rev.* 163, 816 (1967).

第3章 超格子の作製とX線回折による構造解析

超格子構造によるX線の回折強度分布は超格子中の格子歪や拡散による格子定数分布を敏感に反映するため、X線回折は歪超格子の構造解析の有力な手段となる。^{1,2)} この章ではHWE法により作製された $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ - $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子の構造と超格子中の構成原子の拡散の評価をX線回折により行なっている。さらに、成長中の構成原子の拡散のおもな原因と、拡散を減少させる方法について検討を行なっている。

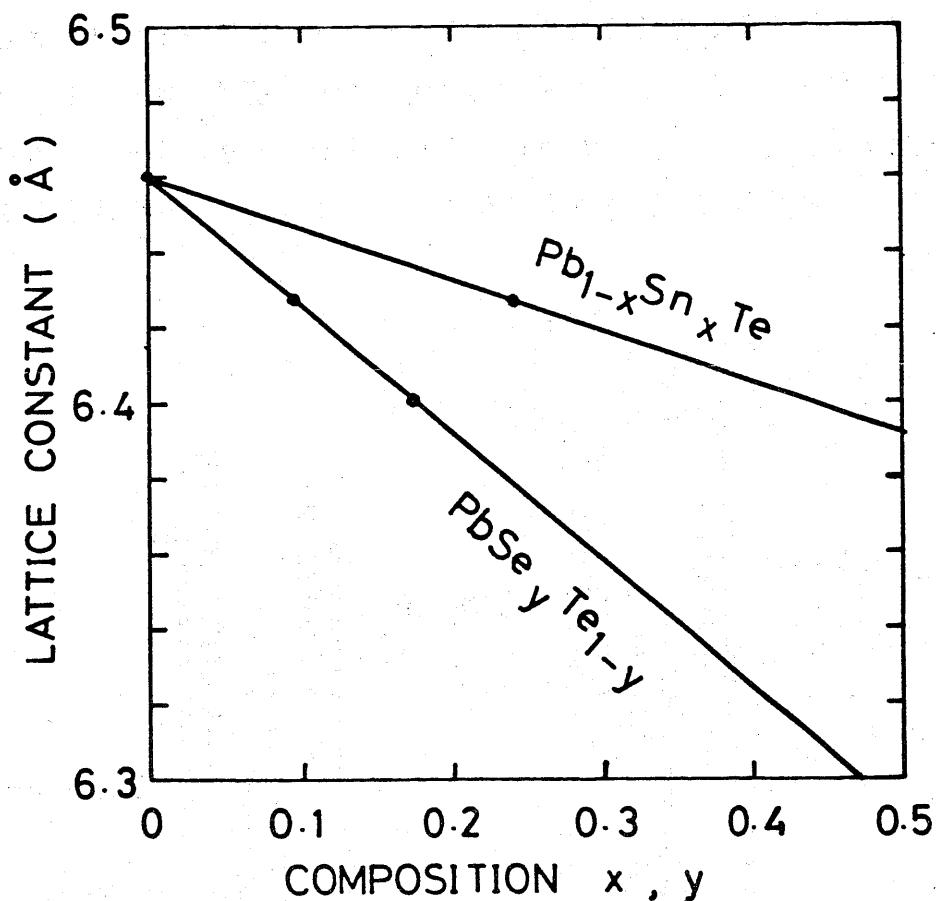


図3-1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ と $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ の格子定数の組成依存性。

3-1 $PbTe_{1-y}Se_y - Pb_{1-x}Sn_xTe$ 超格子の作製

図3-1は $PbTe_{1-y}Se_y$ と $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の格子定数を示す。
 $Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 、 $PbTe$ 、 $PbTe_{0.90}Se_{0.10}$ と $PbTe_{0.82}Se_{0.18}$
 は、それぞれ6.427、6.460、6.427、6.400 Åの格子定数を
 持つ。これらを組み合わせて次に示す3種の超格子を作製しX線回折による構造
 解析を行なった。1つは、格子整合のとれた $PbTe_{0.90}Se_{0.10} -$
 $Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子 (SL I) であり、他のものは、格子不整合のあ
 る $PbTe - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子 (SL II), $PbTe_{0.82}Se_{0.18}$
 $- Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子 (SL III) である。

図3-2は超格子作製に用いたHWE装置を示す。この装置は 2×10^{-7}
 Torrの真空中に置かれ、超格子の作製に用いられた。蒸発分子はソースと同程度
 に温められたウォール部を通して基板上に成長する。超格子は $BaF_2(111)$
 基板上へ $PbTe_{1-y}Se_y$ と $Pb_{1-x}Sn_xTe$ を交互に成長させることによ
 り作製した。作製した超格子は200 Åの $PbTe_{1-y}Se_y$ 層と200 Åの

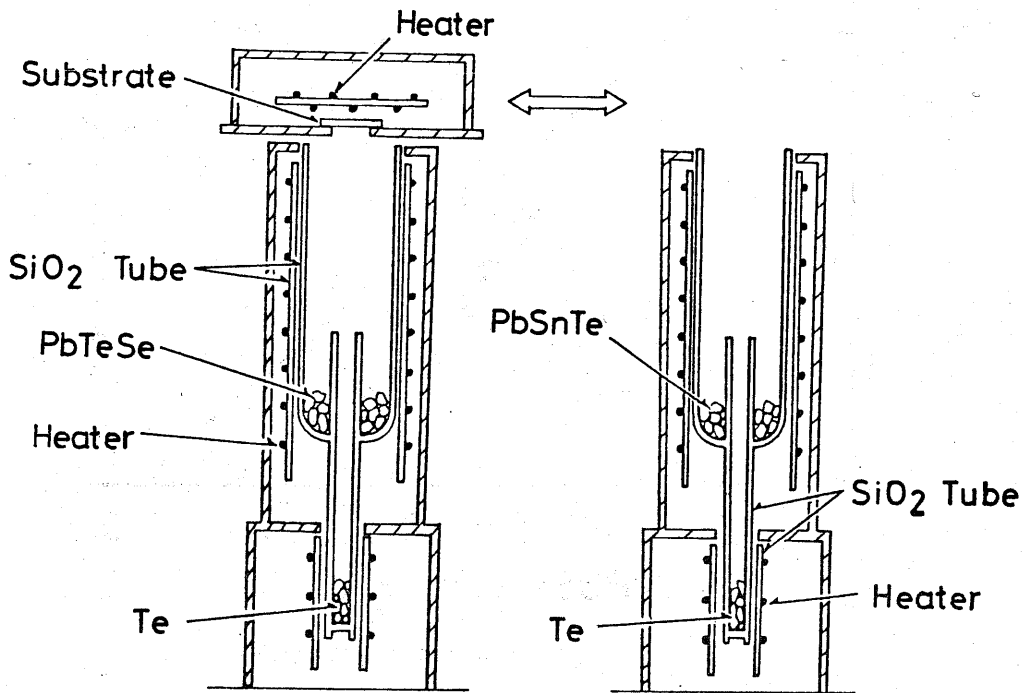


図3-2 超格子作製に用いたHWE装置

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 層からなり（周期 = 400 \AA ）、全体の厚さは $3.6 \mu\text{m}$ である。また、成長中の基板温度は 250°C であり、成長率は約 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、成長時間は約 70 分である。

このようにして作製された超格子の X 線回折の測定を行なった。X 線は $Cu(K\alpha_1, K\alpha_2)$ 放射を用い、 $(\theta - 2\theta)$ のステップスキャンにより (222) 反射付近の X 線回折強度を測定した。

3-2 $PbTeSe - PbSnTe$ 超格子の X 線回折パターン

図 3-3 (a) (b) は、作製された $PbTe_{0.90}Se_{0.10} - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子の X 線回折パターンと拡散がないと仮定して式 (2-18) により計算した X 線回折パターンを示す。 $PbTe_{0.90}Se_{0.10}$ と $Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ は格子定数が等しく、拡散のない超格子の X 線回折パターンには $CuK\alpha_1, CuK\alpha_2$ による 1 組 (2 本) の大きな回折ピークが生じ、他のサテライトピークは非常に小さくなることが期待される。ところが、測定された X 線回折パターンには、格子定数の面に垂直な方向への周期的分布に対応した、比較的大きなサテライトが観測される。格子定数の、このような周期的分布は、成長中の構成物質の相互拡散により作り出されていると考えられる。たとえば、 Pb と Sn の相互拡散は $PbTeSe$ 側の格子定数を減少させ、 $PbSnTe$ 側の格子定数を増加させ、その結果、格子定数の周期的な分布を作り出す。一方、 Te と Se の相互拡散は $PbTeSe$ 側の格子定数を増加させ、 $PbSnTe$ 側の格子定数を減少させ、格子定数の周期的な分布を作り出す。図 3-4 (a)、(b) は作製された $PbTe - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子の X 線回折パターンと拡散がないと仮定して計算した回折パターンである。 $PbTe$ は $Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ より 0.51% だけ格子定数が大きく、超格子中では面に垂直方向の $PbTe$ の面間隔は $Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ のそれより 1.06% 大きくなる (式 (2-13))。こうして、超格子の X 線回折パターンには、図 3-4 に示されるように広い角度範囲で大きなサテライトピークが生じることが期待される。ところが、測定された X 線回折パターンには狭い範囲にしか大きなサテライトピークを持たず、 Sn の拡散により格子定数の不整合が減少していることが分かる。図 3-5 (a)、(b) は、作製された $PbTe_{0.82}Se_{0.18} -$

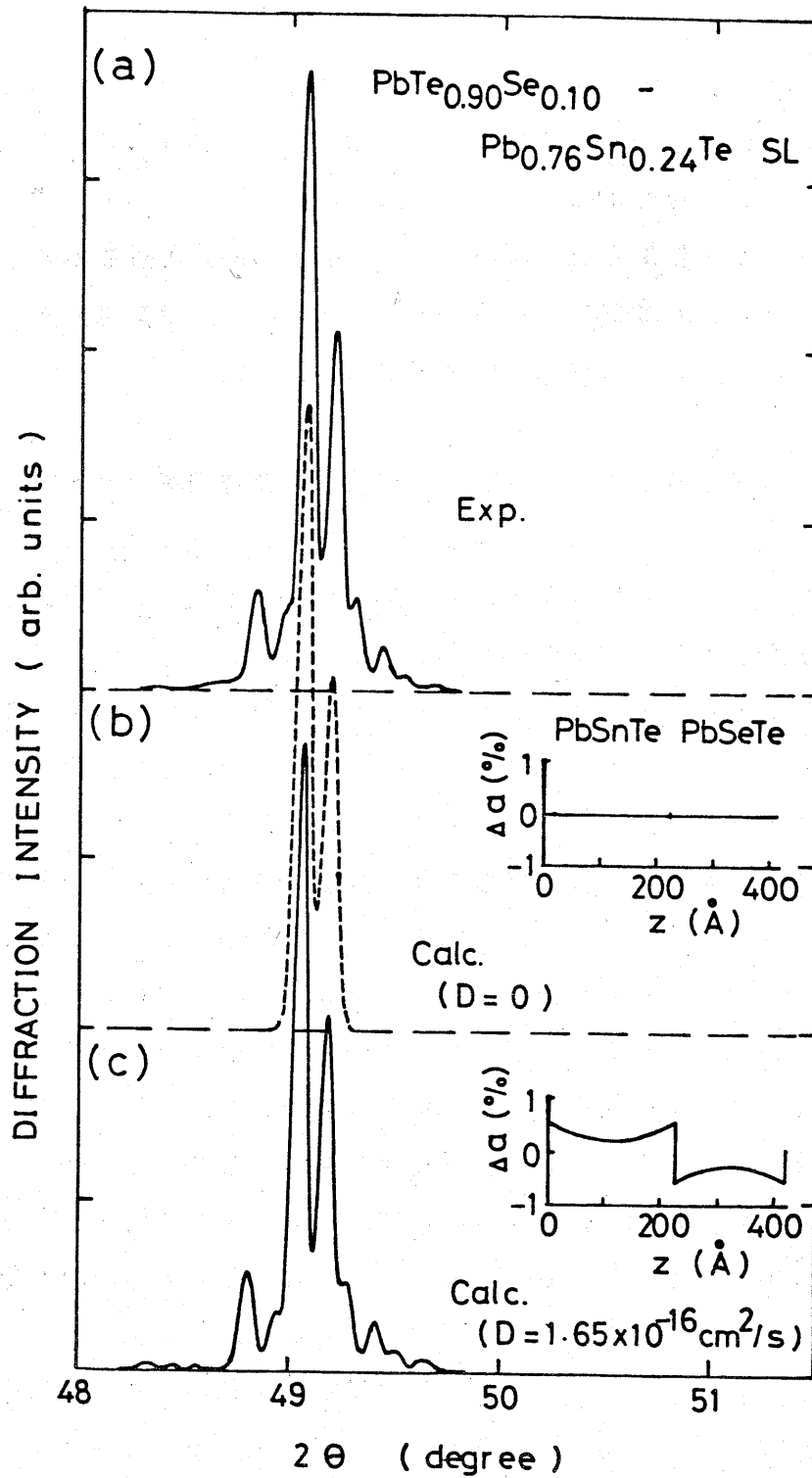


図3-3 作製されたPbTe_{0.90}Se_{0.10} - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te超格子のX線回折パターン(a)と、拡散のないときの理論的X線回折パターン(b)、及び、成長中のSnの拡散定数を $1.65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ として計算したX線回折パターン(c)。

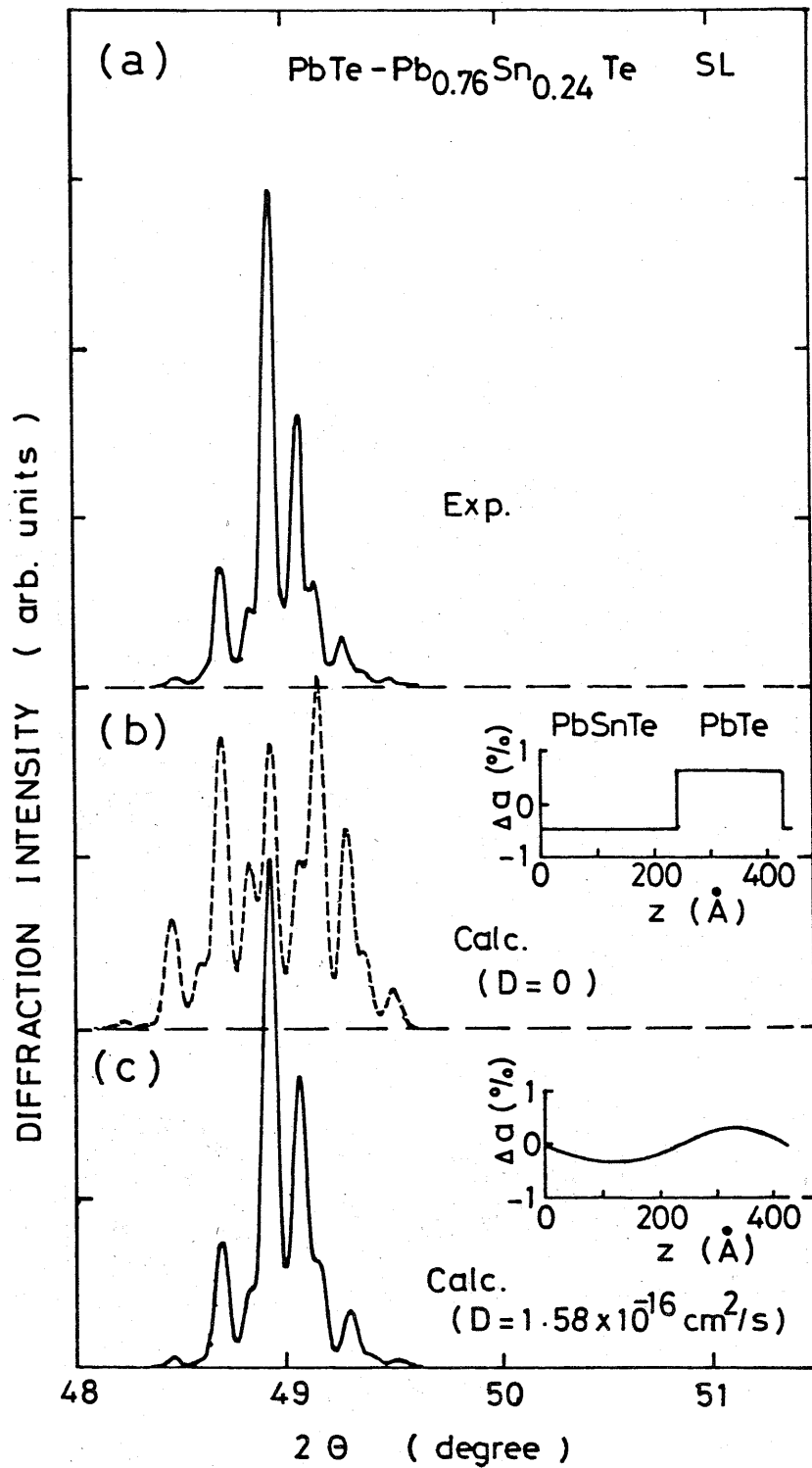


図3-4 作製された $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 超格子のX線回折パターン(a)と、拡散のないときの理論的X線回折パターン(b)、及び、成長中のSnの拡散定数を $1.58 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ として計算したX線回折パターン(c)。

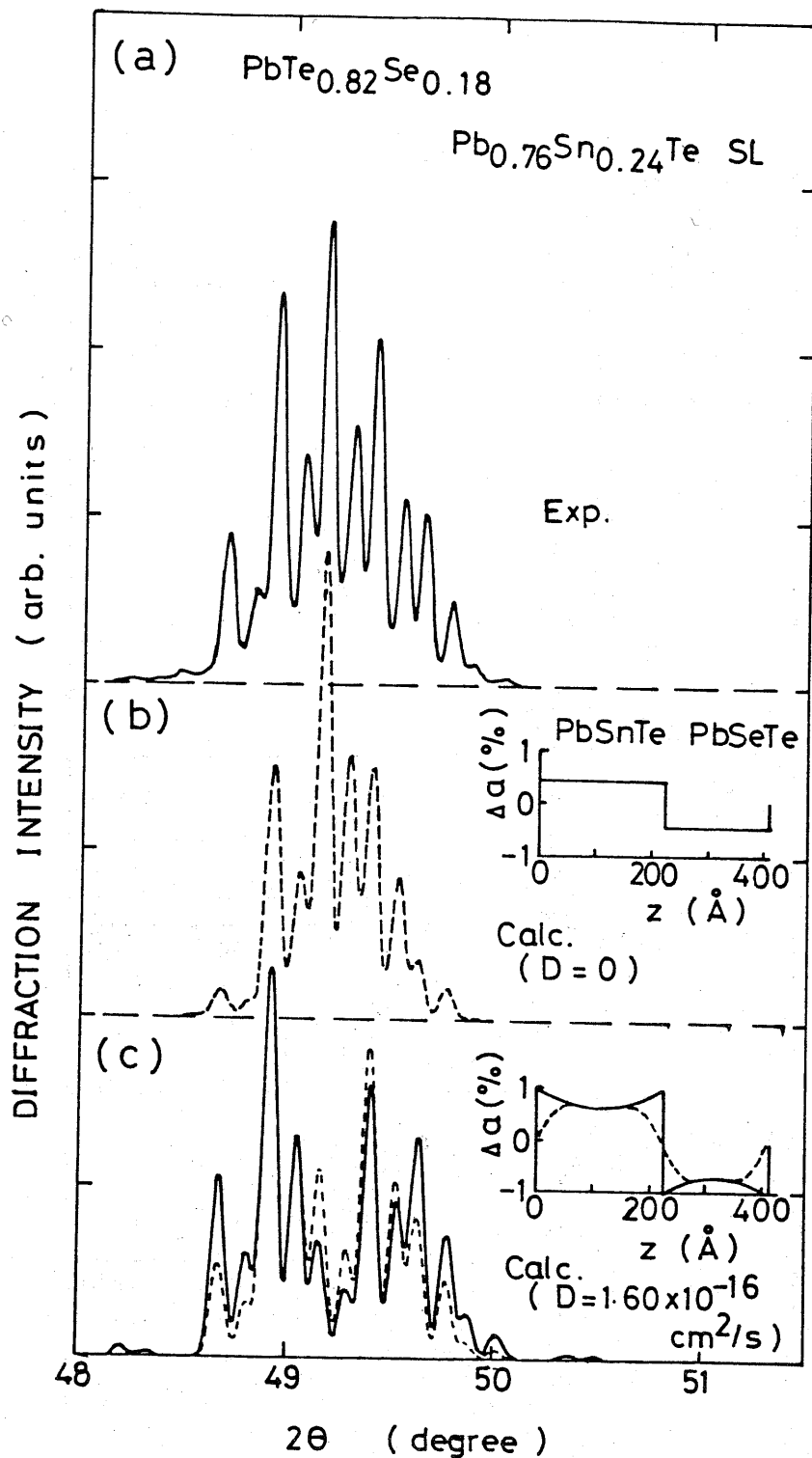


図3-5 作製された $\text{PbTe}_{0.82}\text{Se}_{0.18}$ - $\text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 超格子のX線回折パターン(a)と、拡散のないときの理論的X線回折パターン(b)、及び、成長中のSnの拡散定数を $1.60 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ として計算したX線回折パターン(c)。図(c)で実線は成長中のSeの拡散がないとして計算されたものであり、波線はSeの拡散定数を $0.20 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ として計算している。

Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te 超格子の X 線回折パターンと拡散がないとして計算した X 線回折パターンを示す。PbTe_{0.82}Se_{0.18} は Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te より 0.42% だけ小さな格子定数を持ち、超格子系では面に垂直方向に 0.87% の格子不整合を作り出すと考えられる。測定された X 線回折パターンには、拡散がないとして計算されたものよりも、広い範囲で大きなサテライトピークが生じている。このことは、作製された超格子が拡散のないときに予想される格子の不整合 (0.87%) より大きな格子定数の広がりを持っていることを意味する。この格子不整合の増加は超格子中の Pb と Sn の相互拡散により生じていると考えられる。Pb と Sn の相互拡散は PbTeSe 側の格子定数を減少させ PbSnTe 側の格子定数を増加させるように働くからである。

3-3 超格子中の Pb と Sn の相互拡散の評価

前節では、3 種の PbTe_{1-y}Se_y - Pb_{1-x}Sn_xTe 超格子の X 線回折パターンを拡散のない場合の計算値と比較しながら議論して来た。ここでは、Sn の拡散が超格子中の X 線回折パターンを大きく変化させていることが明らかになった。この節では、構成物質の拡散を考慮した X 線回折強度計算のモデルを示し、測定された X 線回折パターンから Sn の拡散を評価する。

PbTe_{1-y₀}Se_{y₀} - Pb_{1-x₀}Sn_{x₀}Te 超格子中の Sn は成長中一定の拡散定数で拡散するものとし、Sn の組成分布、格子定数分布と X 線回折パターンを考察する。図 3-6 は超格子中の Sn の組成分布を導出する方法を示す。領域 $z_1 < z < z_2$ から点 P の位置への Sn の拡散は、図 3-6 (b) と (c) に示される半無限領域からの拡散の差として与えられる。t = 0 での Sn 分布が図 3-6 (b) で与えられるとき、t = t での位置 z での Sn 分布 $X_1(z, t)$ は次式で表わされる。³⁾

$$X_1(z, t) = X_1(z, 0) + (X_0/2) \text{Sgn}(z_1 - z) \text{erfc} |(z - z_1)/2\sqrt{Dt}| \quad (3-1)$$

ここで、Sgn(z) は、 $z \geq 0$ のとき 1 であり、 $z < 0$ で -1 と定義される関数であり、D は Sn の成長中の拡散定数である。同様に図 3-6 (c) の初期条件に対応する Sn 組成分布 $X_2(z, t)$ は、

$$X_2(z,t) = X_2(z,0) + (X_0/2) \text{Sgn}(z_2-z) \text{erfc} |(z-z_2)/2\sqrt{Dt}| \quad (3-2)$$

で与えられ、2つの解を重ね合わせることにより、図3-6(a)の解は $X_1(z,t) - X_2(z,t)$ で与えられる。超格子中の S_n の組成分布は各層からの S_n 拡散の重ね合わせとして求められ、第 m 番目の超格子層の第 n 分子層の S_n 組成 x_{mn} は次に示すように表わすことができる。 $1 \leq n \leq N_A$ のとき、

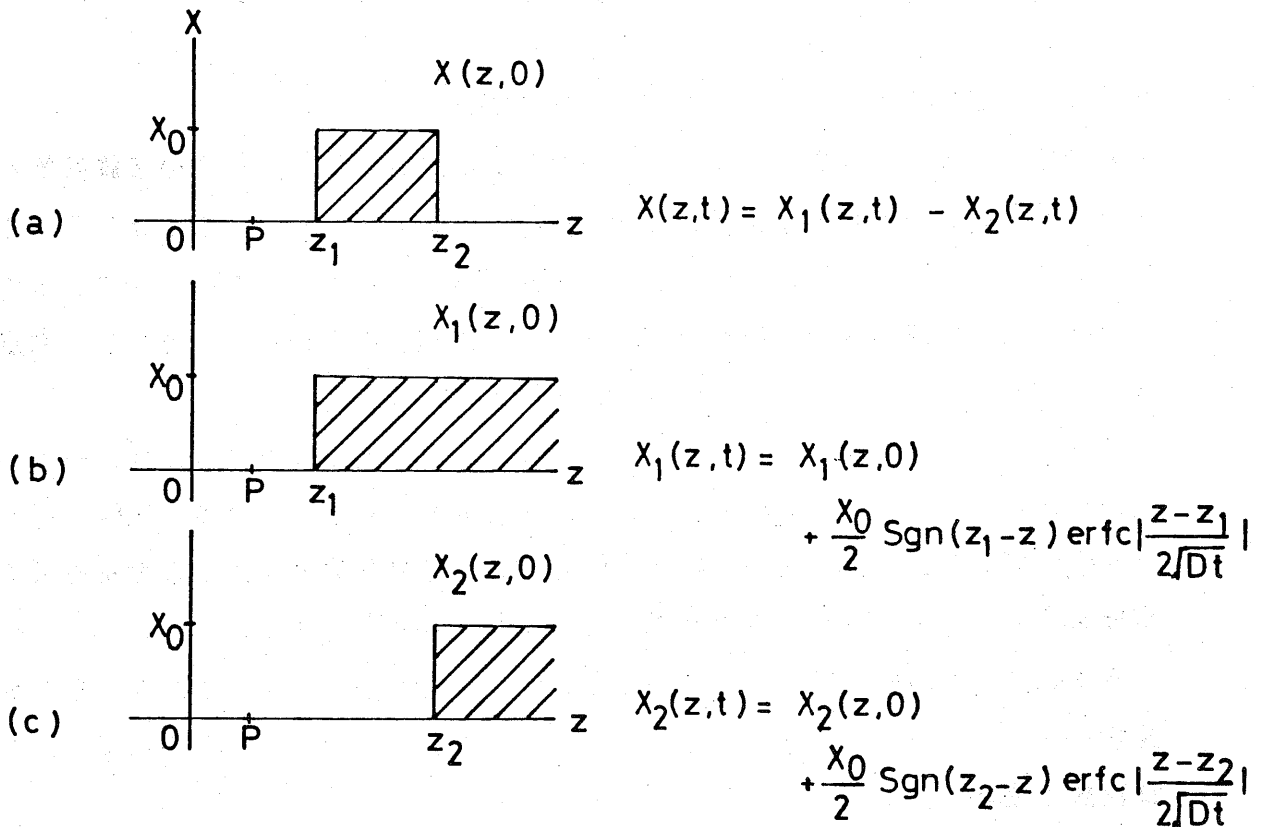


図3-6 重ね合わせによる超格子中の S_n 組成分布の計算法

$$x_{mn} = X_0 \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{k=-k_0}^{k_0} \text{Sgn}(k) \left[\text{erfc} \left\{ \frac{n}{(N_A + N_B)} - (k+1) \right\} \frac{L}{2\sqrt{Dt_m}} \right] - \text{erfc} \left\{ \frac{(n - N_A)}{(N_A + N_B)} - k \right\} \frac{L}{2\sqrt{Dt_m}} \right] \quad (3-3)$$

であり、 $N_A + 1 \leq n \leq N_A + N_B$ のとき、

$$x_{mn} = (X_0/2) \sum_{k=-k_0}^{k_0} \text{Sgn}(k) \left[\text{erfc} \left\{ \frac{n}{(N_A + N_B)} - (k+1) \right\} \frac{L}{2\sqrt{Dt_m}} \right] - \text{erfc} \left\{ \frac{(n - N_A)}{(N_A + N_B)} - (k+1) \right\} \frac{L}{2\sqrt{Dt_m}} \right] \quad (3-3')$$

である。ここで、 t_m は成長時間（アニール時間）であり、 N_A 、 N_B はそれぞれ PbSnTe と PbTeSe の分子層の数である。 k_0 は拡散の及ぶ超格子層の数できまり、通常 \sqrt{Dt} は超格子の周期 L に比べて小さいので $k = 2$ ととれば十分である。面に垂直方向の格子定数は次式で与えた。

$$d_{mn} = (1/2) \{ (2 - x_{mn} - x_{mn+1} - y_{mn} - y_{mn+1}) d_{\text{PbTe}} + (x_{mn} + x_{mn+1}) d_{\text{SnTe}} + (y_{mn} + y_{mn+1}) d_{\text{PbSe}} \} (1 - P_{(111)}) + d_{\parallel} P_{(111)} \quad (3-4)$$

ここで、 $d_{\text{PbTe}} (= 3.730 \text{ \AA})$ 、 $d_{\text{SnTe}} (= 3.651 \text{ \AA})$ 、 $d_{\text{PbSe}} (= 3.533 \text{ \AA})$ はそれぞれ PbTe 、 SnTe 、 PbSe のバルクでの (111) 格子間隔であり、 $P_{(111)} (= -1.08)$ は、面内の格子歪に対する面に垂直方向の格子歪の比である。 d_{\parallel} は面に平行な方向の格子間隔であり、次式で与えられる。

$$d_{\parallel} = (d_A N_A + d_B N_B) / (N_A + N_B) \quad (3-5)$$

ここで d_A 、 d_B は超格子の各層を構成する物質の (111) 格子間隔である。超格子による X 線の回折振幅は、上述の組成と格子パラメータをつかうと、次式で表わされる。

$$A(\theta) = \sum_{m,n} F_{mn} \exp[-\mu l_{mn} / \sin \theta - i 4 \pi l_{mn} \sin \theta / \lambda] \quad (3-6)$$

ここで、 μ は X 線の超格子による吸収係数、 θ は X 線の入射角、 l_{mn} は表面から第 m 超格子層の第 n 番目の分子層までの距離である。 F_{mn} は構造因子であり次式で与えられる。

$$F_{mn} = (1-x_{mn}) f_{Pb} + x_{mn} f_{Sn} \\ + \{ (1-y_{mn}) f_{Te} + y_{mn} f_{Se} \} \exp(-i 2 \pi d_{mn} \sin \theta / \lambda) \quad (3-7)$$

図 3-3 (c) は Sn の拡散定数を $1.65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ として計算した $PbTe_{0.90}Se_{0.10} - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子の X 線回折パターンであり、この拡散定数は計算値が測定値に合うように決めた値である。また、超格子膜の中心部分での格子定数分布が図中に挿入されている。この挿入図からかなり大きな Sn の拡散があることが読み取れる。図 3-4 (c) は拡散定数 $D = 1.58 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ として計算した $PbTe - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子の X 線回折パターンであり、拡散定数は同様なフィッティングを行なって得たものである。これらの計算された X 線回折パターンは、測定されたものとよい一致がみられる。図 3-5 (c) は $D = 1.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ として計算した $PbTe_{0.82}Se_{0.18} - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子の X 線回折パターン (実線) と、同時に Se の拡散定数を $0.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ と仮定して計算した X 線回折パターン (破線) を示す。測定された回折パターンの中心のピークは計算されたものに比べ非常に大きくなっているが、他

のピークについてはよく一致している。中心部のこの大きな回折ピークは、超格子内に平均の格子定数を持つ部分がかなり広い範囲で存在することを意味する。S e の拡散は破線で示されるように周辺部のサテライトピークを急激に小さくするが、測定パターンを説明できるほどの中心部のピーク強度の増加はみられない。ある種の超格子構造の不完全性が、X線回折パターンの中心部のピークを大きくしているかもしれない。

3-4 成長中の拡散の原因とその減少法

前節まで3種の $PbTe_{1-y}Se_y - Pb_{1-x}Sn_xTe$ 超格子のX線回折パターンと構成物質の拡散を議論して来た。測定されたX線回折パターンは、Snの成長中の拡散定数を $1.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ として計算したものと良い一致が得られた。後の章で $PbTe - SnTe$ 超格子を 350°C でアニールしたときのPbとSnの相互拡散について議論している。そこで得られた拡散定数は $2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ であり、ここで得られた成長中の拡散定数はこれよりも約1桁大きくなっている。成長中の拡散は 400°C での拡散定数に相当することになり、成長が基板温度 250°C で行なわれていることを考えると驚くべき値である。この大きな拡散の原因としてホットウォールのウォールやソース部分を温めるヒータからの輻射が考えられる。ウォールヒータは成長中 900°C 程度の温度になり、そこからでる輻射が成長中の結晶表面に入射する。この輻射は結晶表面の温度を上げていると考えられる。また、輻射の高エネルギー成分が原子の相互拡散に他の原因で関係しているかもしれない。図3-7は、石英ガラス製のソース容器をカーボンでコーティングし、ヒータからの輻射を遮って作製した $PbTe - Pb_{0.76}Sn_{0.24}Te$ 超格子のX線回折パターンを示す。Snの拡散が図3-4(a)と比較しかなり減少していることが分かる。このようなSn拡散の減少は、ウォール部の温度を 20°C 程度下げ、ウォール部に蒸着分子を付着させた状態で、超格子を作製しても観測される。一方、基板温度を 20°C 程度下げて成長を行なったときには、結晶性の悪化による回折ピークの半値幅の広がりが観測されるが、目だつた拡散の減少は見られなかった。これらのことは、ヒータからの輻射が、PbとSnの相互拡散の主な原因になっていたことを示している。

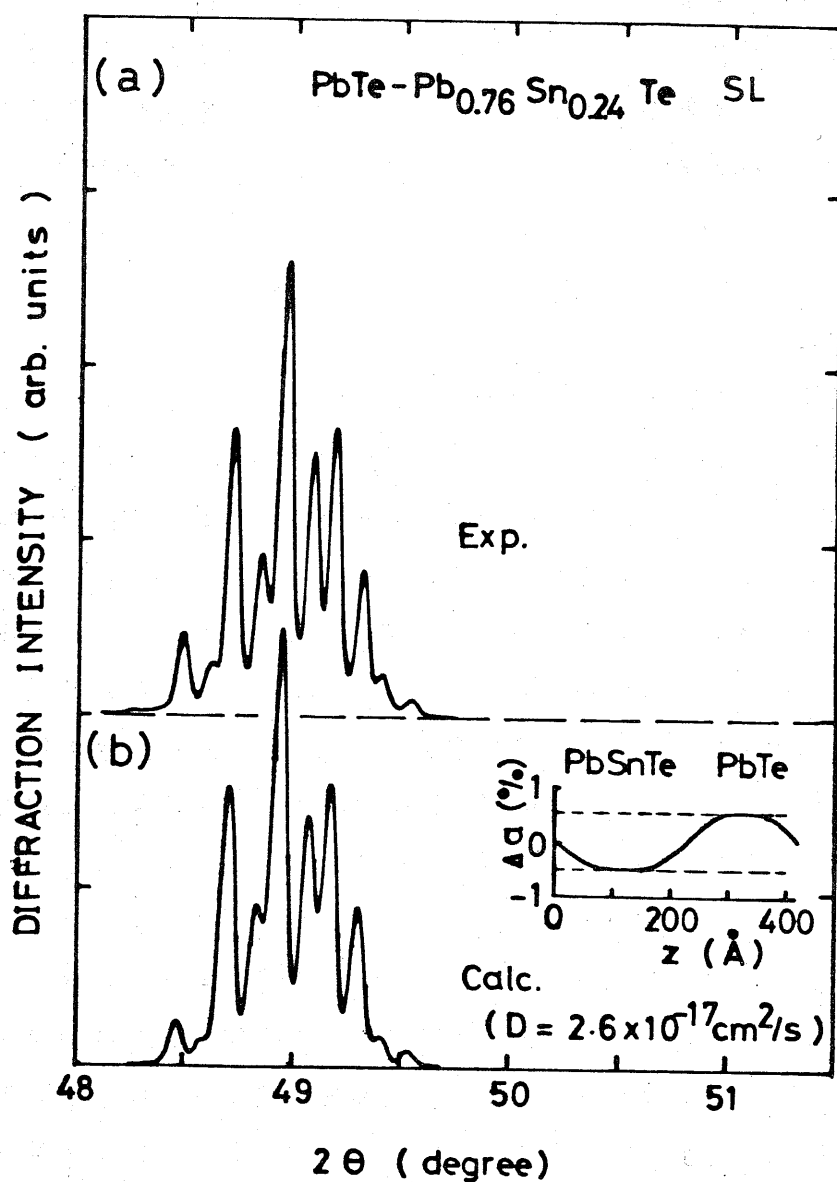


図3-7 カーボンコートしたソース入れを用いて作製された $\text{PbTe-Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 超格子のX線回折パターン (a) と、Snの拡散定数を $2.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ として計算したX線回折パターン。

さらに、この輻射は、単に成長膜の温度を上げているだけでなく、成長表面の原子を動きやすくするその他の働きも持っていることを示しているように思われる。

参考文献

- 1) A. Ishida, M. Aoki, and H. Fujiyasu, J. Appl. Phys. 58, 797 (1985).
- 2) A. Segmüller, A. E. Blakeslee, J. Appl. Cryst. 6, 19 (1973).
- 3) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1969) p. 80.

第4章 PbTe-PbSnTe超格子のバンド構造

図4-1 (a) はKriechbaumらにより導入された $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のバンド端エネルギーのSn組成依存性を示す。¹⁾ これは、LCAO計算から得られたPbTeとSnTeのバンド端エネルギーを直線で結ぶことにより得られたものである。一方、図4-1 (b) は $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中のインジウム不純物準位がSn組成によらず一定と仮定することにより得られる $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のバンド端エネルギーのSn組成依存性である。²⁾ 図4-1 (a) のモデルでは $PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x < 0.47$) 超格子はタイプI超格子となり、 $x > 0.47$ でタイプI'となる。このモデルはオーストリアの研究グループにより主張されている。^{3,4)} 一方、図4-2 (b) では $PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x < 0.24$) 超格子はタイプI'となり、 $x > 0.24$ ではタイプIIとなる。この章では、 $PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ 超格子のサ

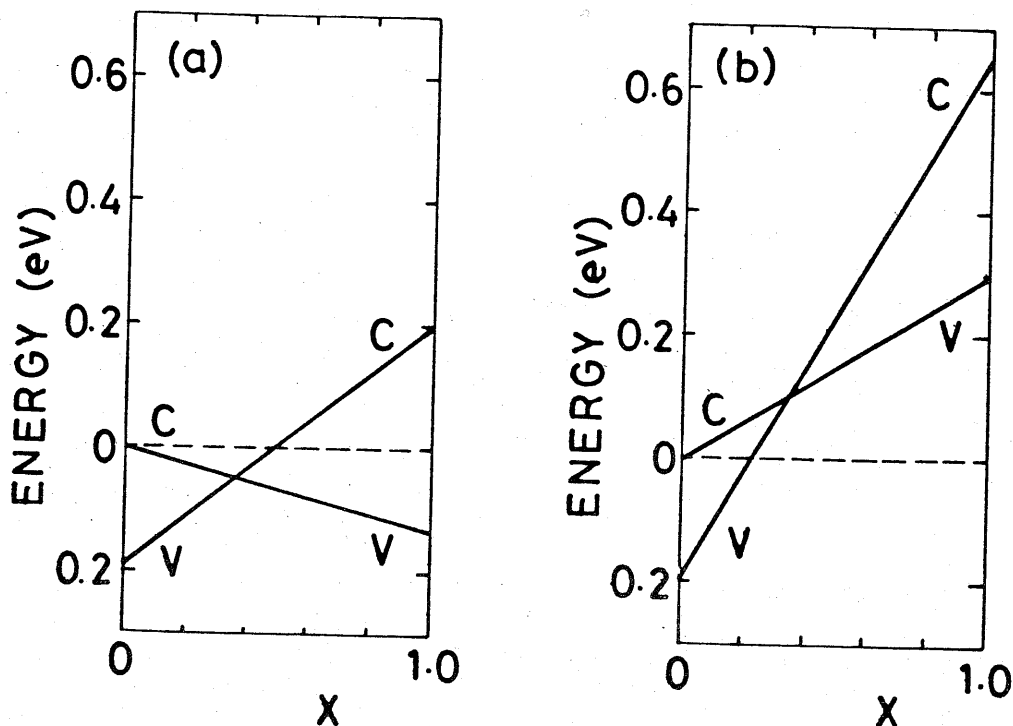


図4-1 (a) LCAO計算による $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のバンド端エネルギー(Kriechbaum et al.)¹⁾ (b) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 中のインジウム不純物準位を基準にして表わした $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のバンド端エネルギー(K. Murase et al.)²⁾

イクロトン共鳴による有効質量の評価、²⁾ PbTe-SnTe超格子の半金属的ホール効果、⁵⁾ PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子のBurstein-Mossシフトによる、バンド端不連続の評価法について述べる。⁶⁾

4-1 PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子のサイクロトン共鳴

(i) 超格子の作製と測定

サイクロトン共鳴は物質中の電子の有効質量を測定する有力な手段であり、PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子の電子状態を調べるためにサイクロトン共鳴の実験を行なった。超格子はHWE法を用いてBaF₂(111)面上へ作製した。測定に用いた試料はBaF₂上へ約1μmのPbTeバッファ層を成長させ、その上に400ÅのPbTe層と250ÅのPb_{0.78}Sn_{0.22}Te層を交互に70周期成長させたものである。Biドナーが、PbTe側にドーピングされ、電子濃度はHall効果により測定され、 $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、Hall移動度は4.2Kにおいて $1.9 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。サイクロトン共鳴実験は4.2Kにおいて、337μm-HCNレーザの垂直入射透過率の磁界強度依存性を測定することにより行なった。磁界方向と結晶軸との関係は図4-2に示されている。

(ii) 超格子の磁気光学スペクトルとサイクロトン有効質量

この超格子の磁気光学透過スペクトルは図4-3に示されている。磁界の方向を[111]軸と[2 $\bar{1}\bar{1}$]軸の作る面内に設定し測定を行なっている。図中の角度θは磁界の方向を意味し、0°は[111]方向に対応し、90°は[2 $\bar{1}\bar{1}$]方向に対応している。図4-3(a)には超格子の誘電異常によるピークがみられ、20倍に拡大された図4-3(b)には、バッファ層のPbTeと超格子に対応したサイクロトン共鳴吸収によるディップがみられる。図4-4にサイクロトン共鳴のディップ位置の磁界強度依存性が示されている。図中A、Bはそれぞれ超格子の[111]valleyと他の<111>valleyによるディップ位置である。また、図中C、D、EはPbTeバッファ層によるディップ位置であり、それぞれ[111]valley、([1 $\bar{1}$ 1]、[11 $\bar{1}$])valleyと

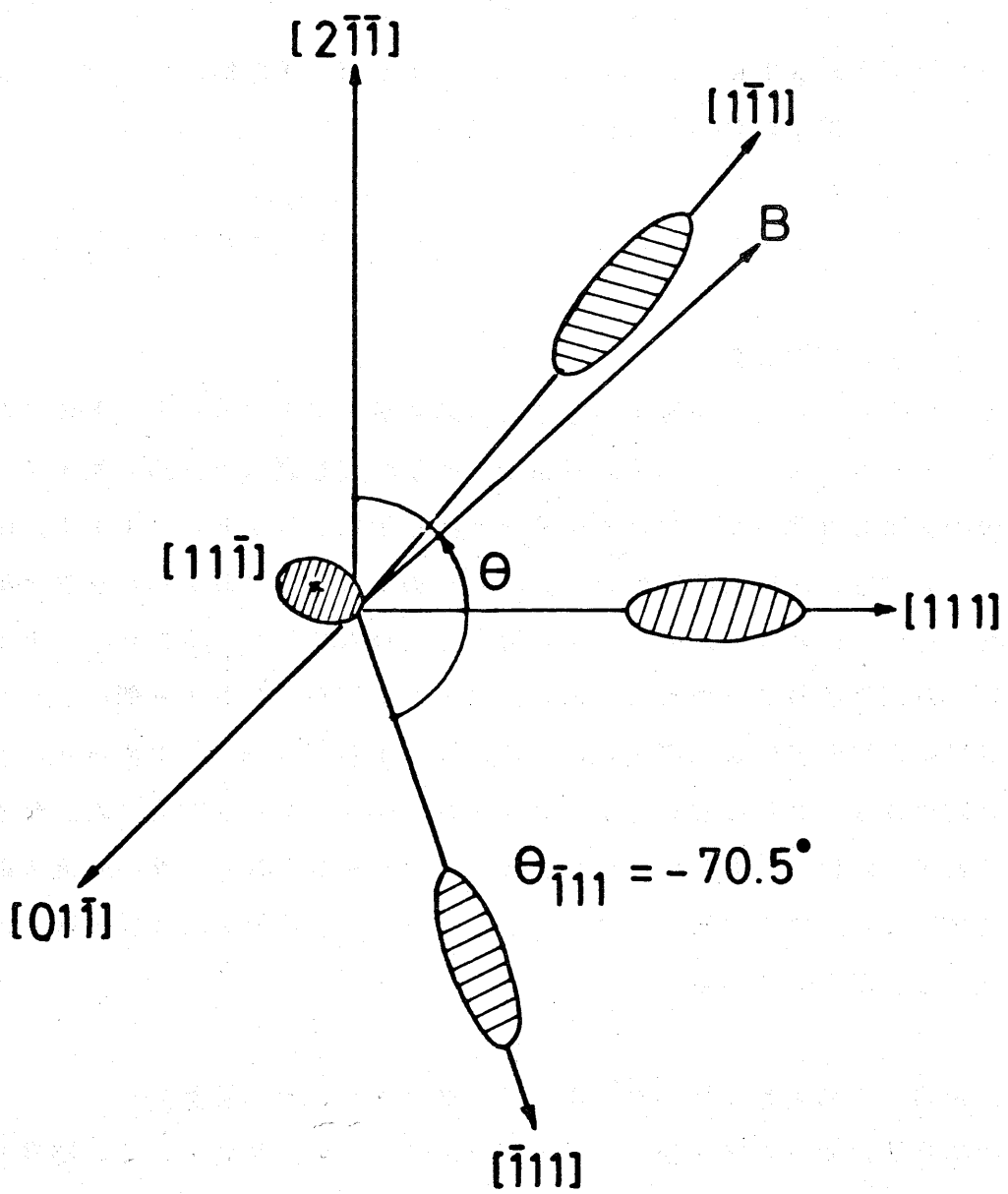


図4-2 磁界方向とエネルギー-valleyとの関係。

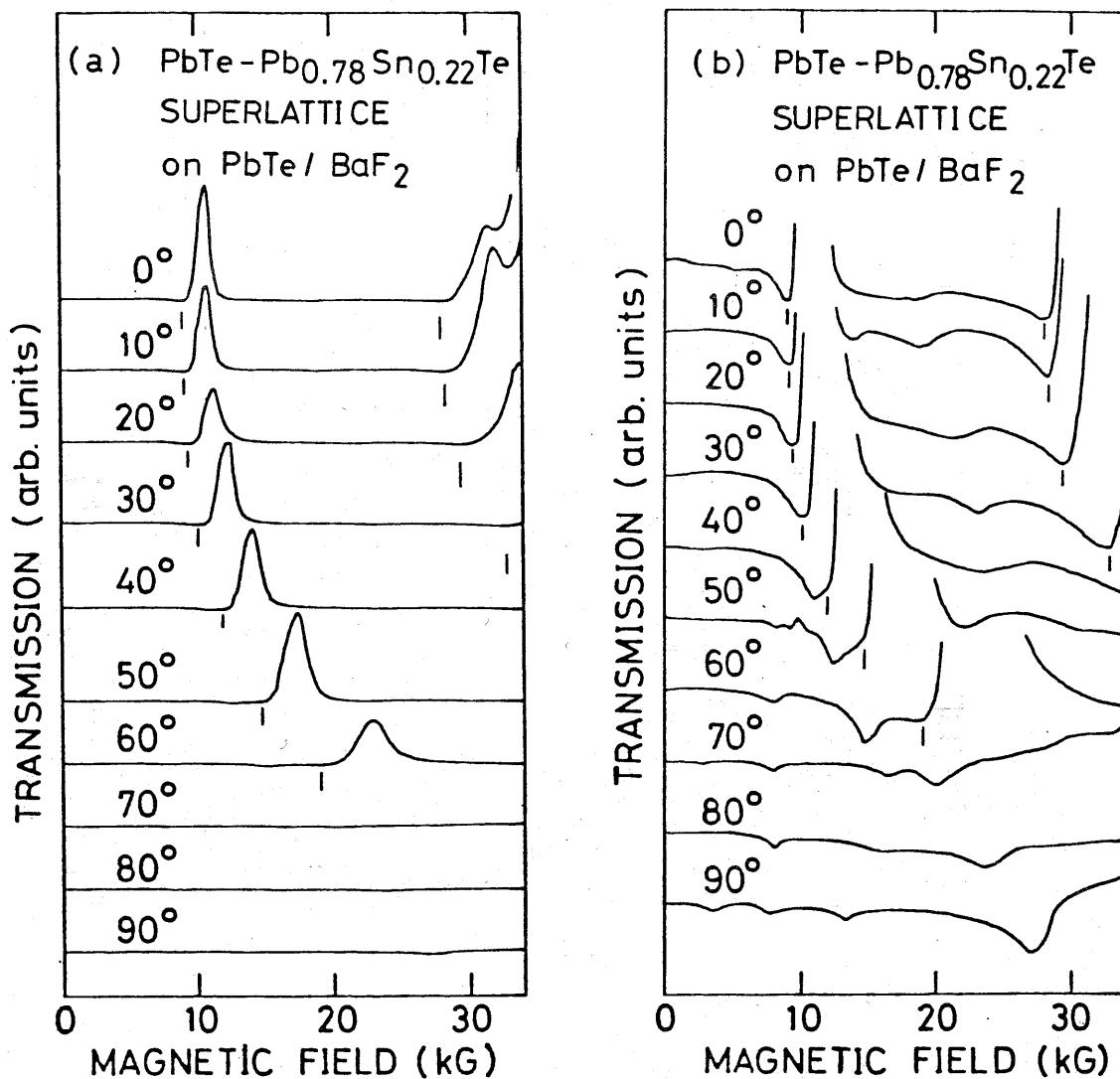


図4-3 n型PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子の磁気光学透過スペクトル。光源は波長337μmのHCNレーザで、磁界方向は[111]を0°、[2 $\bar{1}\bar{1}$]方向を90°としている。図(a)にみられるピークは超格子の誘電異常によるピークで、20倍に拡大された図(b)にはサイクロトロン共鳴吸収によるディップが見られる。

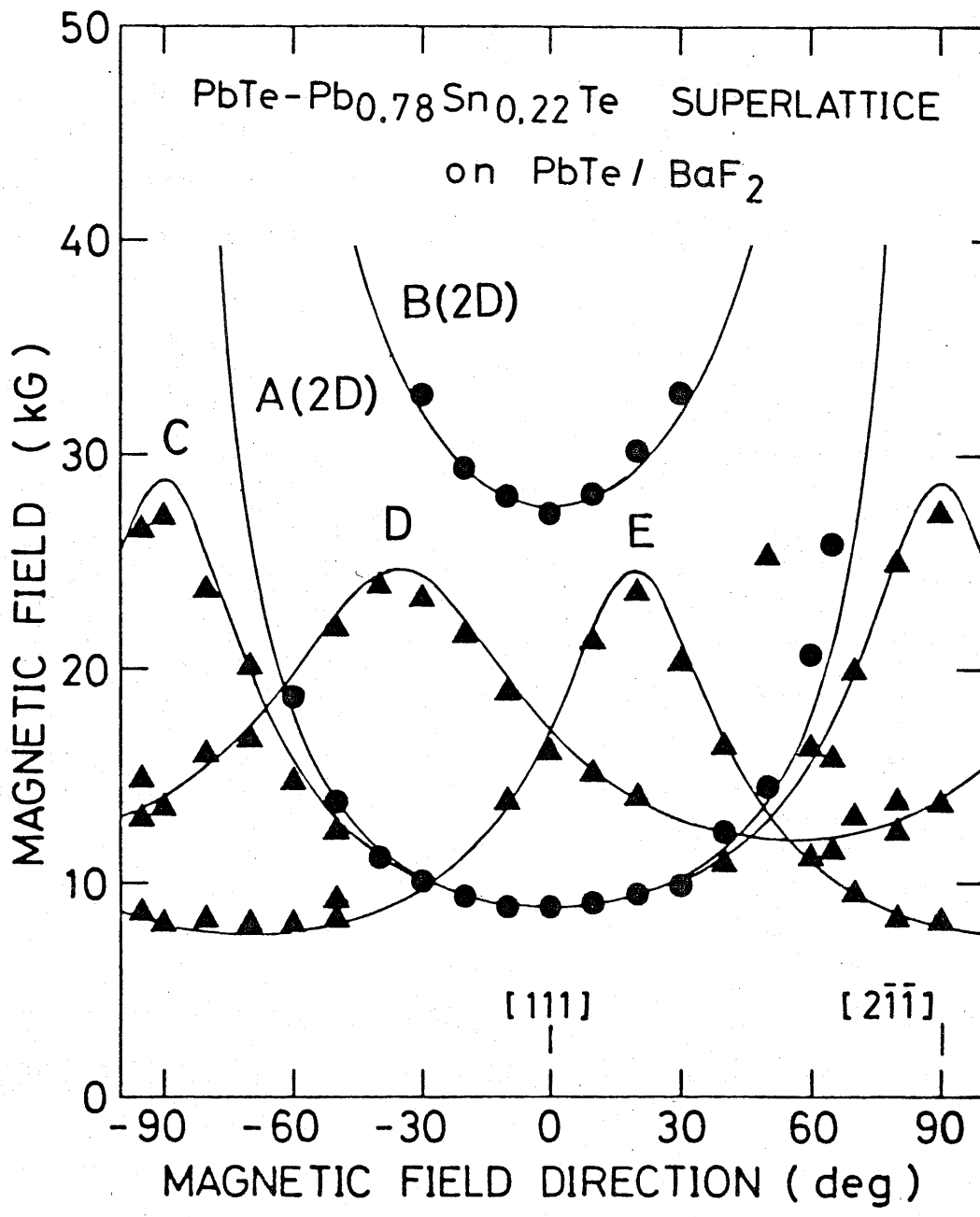


図 4 - 4 デイップ位置の磁界方向依存性。

$[\bar{1}11]$ valleyに対応している。サイクロトロン有効質量はディップ位置での磁界の強さに比例し、 $m_c = eB\lambda / 2\pi c$ で与えられる。曲線CからPbTeバッファ層の $[111]$ valleyの有効質量 m_t は $0.028m_0$ 、異方性Kは10.5と計算される。また、曲線EまたはDから、他の $\langle 111 \rangle$ valleyの有効質量 m_t は $0.024m_0$ であり、Kは10.5であることがわかる。BaF₂とPbTeは低温で熱膨張係数が大きく異なり、PbTeバッファ層は基板から張力歪を受ける。³⁾ この格子歪は $[111]$ valleyのエネルギーを下げ、他のvalleyのエネルギーを上げる。³⁾ このvalley分離と非放物線的E-k関係が

$[111]$ valleyの有効質量を他のvalleyの有効質量より重くしているのである。超格子のサイクロトロン有効質量は、図4-3A、Bから求めることができる。

$[111]$ valley (A) と他のvalley (B) に対応する $\theta = 0^\circ$ でのサイクロトロン有効質量 m_{cl} 、 m_{ch} はそれぞれ $0.028m_0$ 、 $0.086m_0$ となっている。

(iii) PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子のタイプの評価

PbTe、Pb_{0.78}Sn_{0.22}Teはそれぞれエネルギーギャップ187meV、69meVを持ち、バンド端有効質量はそれぞれ m_{t0}^B (PbTe) = $0.023m_0$ 、 m_{t0}^A (PbSnTe) = $0.008m_0$ (K = 10.5) である。

Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te側に量子井戸の底があると、Fermiレベル E_f は伝導帯端上48meVの所に来て、PbTe側に量子井戸の底があるとき $E_f = 20meV$ となる。サイクロトロン有効質量は式(2-31)を用いて次式で与えられる。

$$m_{cl} = m_{t0}^i (1 + 2E_f / E_{gi}) \quad (4-1)$$

$$m_{ch} = (m_{t0}^i / 3) (1 + 8K)^{1/2} (1 + 2E_f / E_{gi}) \quad (4-2)$$

ここで、記号 $i = A, B$ はそれぞれPb_{0.78}Sn_{0.22}Te側に量子井戸がある場合、PbTe側にある場合を意味し、 m_{cl} 、 m_{ch} はそれぞれ $[111]$ valleyと他のvalleyによる $\theta = 0^\circ$ でのサイクロトロン有効質量をさす。こうし

て、サイクロトロン有効質量は、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 側に量子井戸の底があるとき、 $m_{cl} = 0.020m_0$ 、 $m_{ch} = 0.061m_0$ と予想され、 PbTe 側に量子井戸の底があるとき、 $m_{cl} = 0.028m_0$ 、 $m_{ch} = 0.086m_0$ と予想される。実験結果は PbTe 側に量子井戸の底がある場合に予想される値と非常によい一致があることがわかる。

超格子のサイクロトロン有効質量のこれまでの議論では超格子中に生じている格子歪の効果に関しては考慮してこなかった。超格子中の PbTe 層と $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 層は共に BaF_2 基板から、低温での熱膨張係数の差による 1.4×10^{-3} 程度の張力歪を受けていると考えられる。³⁾ また、 PbTe 層は $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 層から 1.8×10^{-3} の圧力歪を受け、逆に、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 層は PbTe 層から 2.9×10^{-3} の張力歪を受ける。つまり、超格子中の PbTe 層はほとんど歪まず、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 層は大きな張力歪を受けていることになる。こうして、超格子中の格子歪の効果を検討しなかったにもかかわらず、サイクロトロン有効質量の理論値が実験値とよく一致した理由が理解される。

4-2 $\text{PbTe}-\text{SnTe}$ 超格子の半金属的Hall効果

(i) はじめに

図4-1(b)のバンド図は、 $\text{PbTe}-\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子が $x < 0.24$ においてタイプI'の超格子であり、 $x > 0.24$ においてタイプIIの超格子であることを意味する。前節の $\text{PbTe}-\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子のサイクロトロン共鳴は、この超格子が PbTe の伝導帯端より上に $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の伝導帯端を持つタイプI'の超格子であることを示した。この節では $\text{PbTe}-\text{SnTe}$ のHall効果について述べ、この超格子がタイプIIの超格子であることを示す。図4-1(b)に示されるようなバンド構造を持つとき、 $\text{PbTe}-\text{SnTe}$ 超格子は、 $\text{InAs}-\text{GaSb}$ 系超格子に見られるような半金属的性質を示すことが予期される。⁷⁾ つまり、 SnTe の価電子帯中の電子が PbTe の伝導帯に流れ込み、ほぼ等しい数の電子と正孔を超格子中につ

くり出すであろう。電子と正孔のこのような共存は超格子のHall係数を下げるので、この超格子の半金属的性質やタイプII構造は、超格子のHall効果を測定することにより確認できると考えられる。

(ii) PbTe-SnTe超格子の作製と異常なHall効果

HWE法を用いて、BaF₂(111)基板上へPbTeとSnTeを交互に蒸着することによりPbTe-SnTe超格子を作製した。SnTe側のホットウォールでは10%SnリッチのSnTeと同時にキャリア濃度を下げるためにPbを蒸発させ、成長を行なった。得られたSnTe膜のキャリア濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度(p型)で、格子定数は 6.323 \AA であった。PbTe側では10%PbリッチのPbTeとTeを蒸発させ、成長を行なった。作製されたPbTe膜はn型でキャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、格子定数は 6.460 \AA であった。成長時の基板温度は 250°C であり、成長率は約 7 \AA/sec であった。作製した超格子はほぼ等しい厚さのPbTe層とSnTe層からなり、周期はX線回折パターンから求められ 133 \AA (A)、 162 \AA (B)、 191 \AA (C)と $\sim 400 \text{ \AA}$ (D)の4種であった。

図4-5に作製した超格子の77Kにおけるホール係数と、その磁界強度依存性を示す。すべての試料のHall係数は磁界強度に依存し、試料C、Dは負のHall係数を示した。試料C、Dの4kGにおけるHall係数は、それぞれ、 1.5×10^{19} 、 $5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度に対応する。大きなSn組成を持つPbSnTeは通常p型であること、Pbリッチ条件で作製されたPbTe膜は、常に $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より小さかったことを考えると、このような小さな負のHall係数は、正孔と比較し移動度の大きい電子が正孔と共存していることを示しているようにみえる。さらに、PbSnTeや他の半導体では一般にHall係数は磁界強度にあまり大きく依存しないが、⁸⁾多数の電子と正孔の共存する半導体や、^{8,9)}インジウム、¹⁰⁾グラファイト¹¹⁾などの金属、半金属では、Hall係数は磁界強度に大きく依存する。PbTeやSnTeは誘電率が非常に大きいので($> 1000 \epsilon_0$) PbTeがn型でありSnTeがp型であることによるn-p構造により電子と正孔の共存が生じていると考えられない。¹²⁾

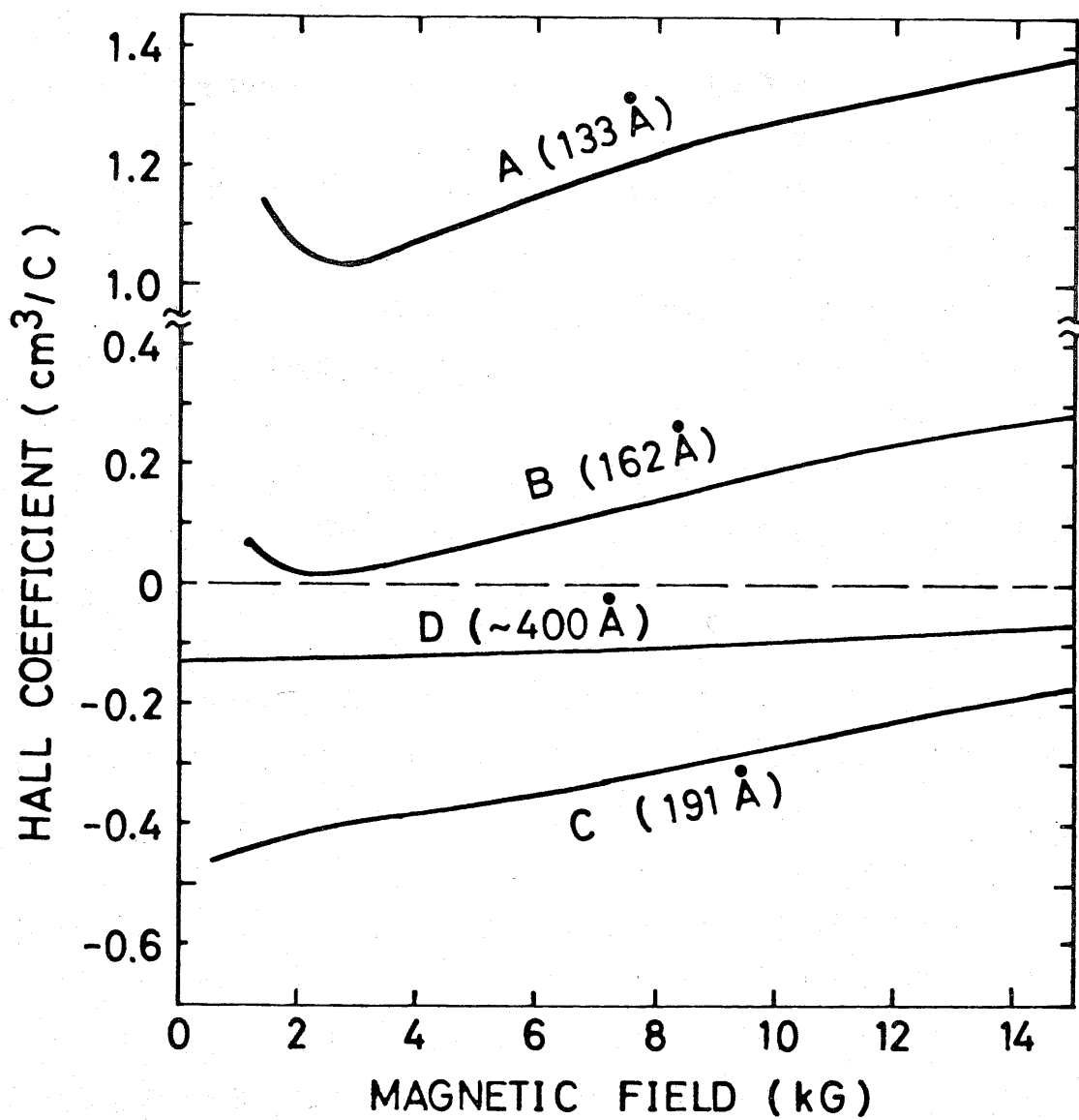


図4-5 PbTe-SnTe超格子のホール係数とその磁界強度依存性。

(iii) Hall係数のアニール時間依存性

電子と正孔の共存がタイプIIの超格子構造により生じていることを確認するために、Hall係数のアニール時間依存性を測定した。超格子A、B、Dを350°Cにおいて種々の時間アニールした時のHall係数の変化を図4-6に示す。すべての超格子のHall係数はアニールにより増加し約 $5 \text{ cm}^3 / \text{C}$ の値に近づいた。さらに、周期の小さい超格子ほど速やかなHall係数の増加がみられたことは、超格子中に電子と正孔の共存が生じていたこと、そして、アニールによるPbとSnの相互拡散によりこの共存が消滅して行ったことを示している。次にこのHall係数のアニール時間依存性をSnの拡散を考慮してもう少し定量的に議論する。

図4-7は、超格子AのX線回折パターンを350°Cでのアニール時間をパラメータとして示す。X線はCu ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) 線を用いて、(444)反射による回折を測定している。図から、超格子構造がアニール時間とともに消滅していく様子がわかる。このX線回折パターンを解析することによりPbとSnの相互拡散定数が350°Cにおいて $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ であることが分かる。X線回折パターンから計算されるSnの拡散と図4-1(b)のバンド図を用いてこの超格子のバンド構造が計算され、図4-8に示されている。ここで、Fermiレベルは、PbSnTeの3次元の状態密度を用いて、正孔濃度が電子濃度より $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ だけ大きくなるように決められている。t = 0 minにおいて電子と正孔濃度はそれぞれ 1.7×10^{18} 、 $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と計算される。t = 20、40、60 minでは、電子濃度はそれぞれ0.1、0.0、 $0.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と計算され、正孔濃度はこれよりも $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ だけ大きくなる。t = 0においては電子濃度は正孔濃度と同等であり、Hall係数はたいへん小さくなる。t = 20では、電子濃度は正孔濃度に比べ1/10程度になり、電子と正孔の共存はHall係数にあまり大きな影響を与えなくなる。こうして、超格子AのHall係数の振るまいが理解される。

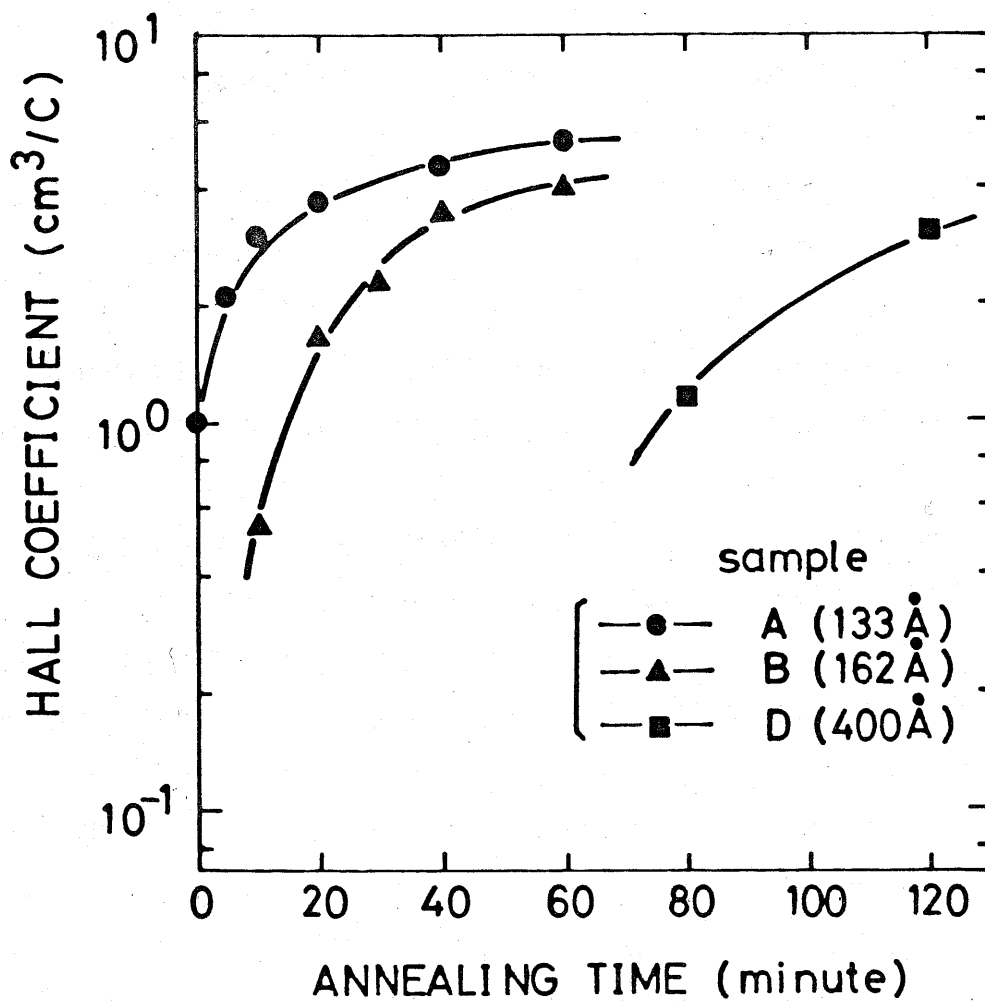


図4-6 PbTe-SnTe超格子のホール係数のアニール時間依存性。すべての超格子のホール係数はアニールにより増加し約5 cm³/Cの値に近づく。周期の小さい超格子ほど速やかなホール係数の増加がみられる。

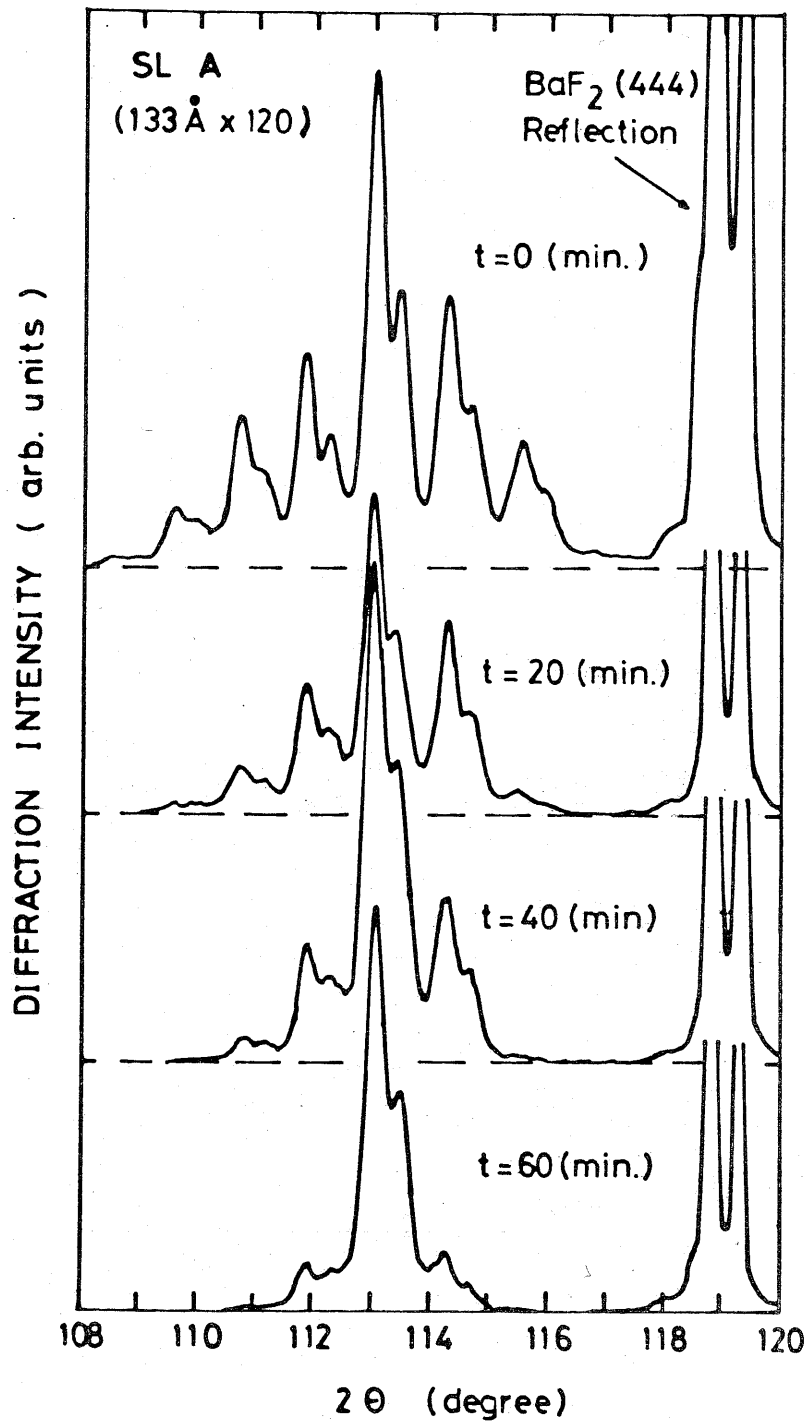


図4-7 超格子AのX線回折パタンのアニール時間依存性。

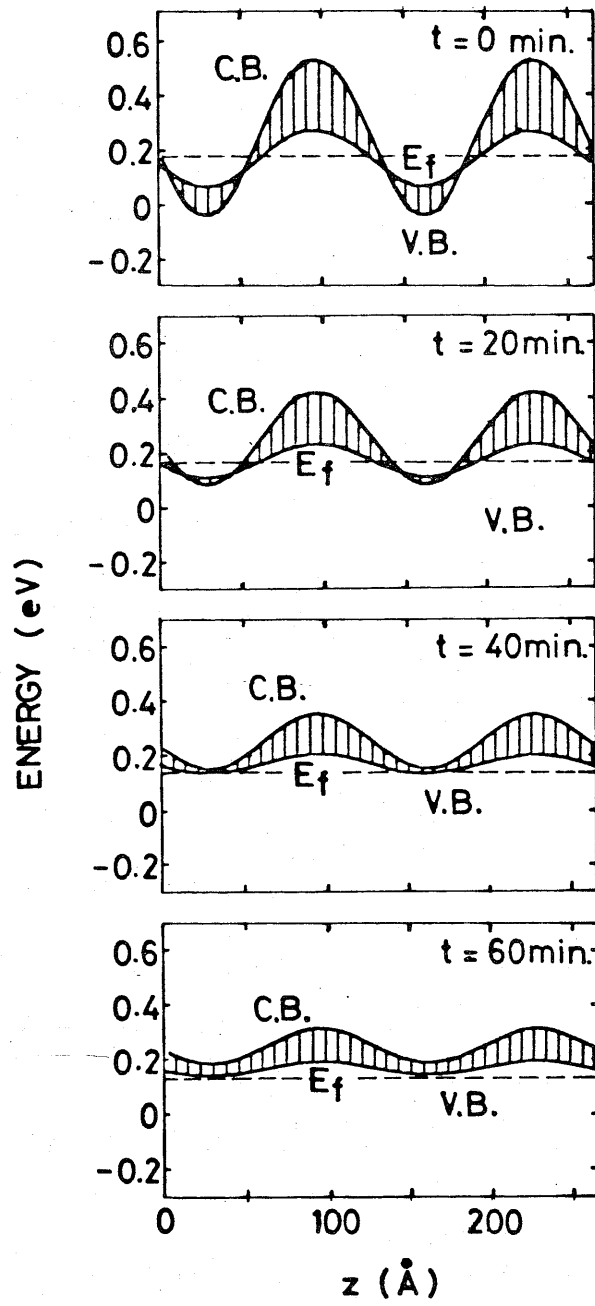


図4-8 超格子Aのバンド構造とFermiレベルのアニール時間依存性。

4-3 PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子のBurstein-Moss 効果

(i) はじめに

前節まで、PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子のサイクロトロン共鳴と、PbTe-SnTe 超格子のHall効果について述べ、PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te 超格子はPb_{0.78}Sn_{0.22}Teの伝導帯端がPbTeのそれより上にあるタイプI'の超格子であることを示した。さらに、PbTe-SnTe 超格子は半金属的性質を示すタイプIIの超格子であることを示した。この節では、PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te タイプI' 超格子のバンド端不連続の値を測定する方法について述べる。GaAs-GaAlAs 超格子などのヘテロ界面のバンド端不連続を決定するために、これまで、多くの方法が提案され、測定に用いられて来た。¹³⁻¹⁵⁾ Dingleはいろいろな厚さのGaAs層を持つ量子井戸構造における光吸収スペクトルを量子準位の計算値と比較することにより、 ΔE_c と ΔE_v の値を決めている。¹³⁾ また、シングルヘテロ接合におけるキャリア輸送現象を利用する方法も用いられている。¹⁵⁾ PbTe-PbSnTe 超格子のようなタイプI' 超格子では量子準位による構造が光吸収スペクトルに現われにくく、Dingleの方法を適用することは困難であるように思われる。一方、この超格子系のバンド端不連続を決定する方法として、磁気抵抗のキャリア依存性や光吸収スペクトルに現われるBurstein-Moss シフトを用いることが考えられる。Pb_{1-x}Sn_xTe は状態密度が小さく、ドーピングが容易であるため、Fermi レベルをバンド内で大きく制御することができる。さらに、Pb_{1-x}Sn_xTe は大きな誘電率を持つため、不純物ドーピングによる超格子中のバンドベンディングは小さく、それらのキャリア依存性を測定する方法は有効な手段となる。PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe 系超格子ではp型、n型超格子共、磁気抵抗に2次元性が観測されている。^{1,16,17)} Fermi レベルが量子井戸の障壁を越えるにつれて磁気抵抗の2次元性は消滅していくため、キャリア濃度と磁気抵抗の関係を測定することによりバンド端不連続を評価することができるであろう。本節では、もう一つの、さらに簡単で直接的な方法としてBurstein-Moss シフトについて述べる。

Pb_{1-x}Sn_xTe は伝導帯端と価電子帯端付近で、小さな状態密度有効質量

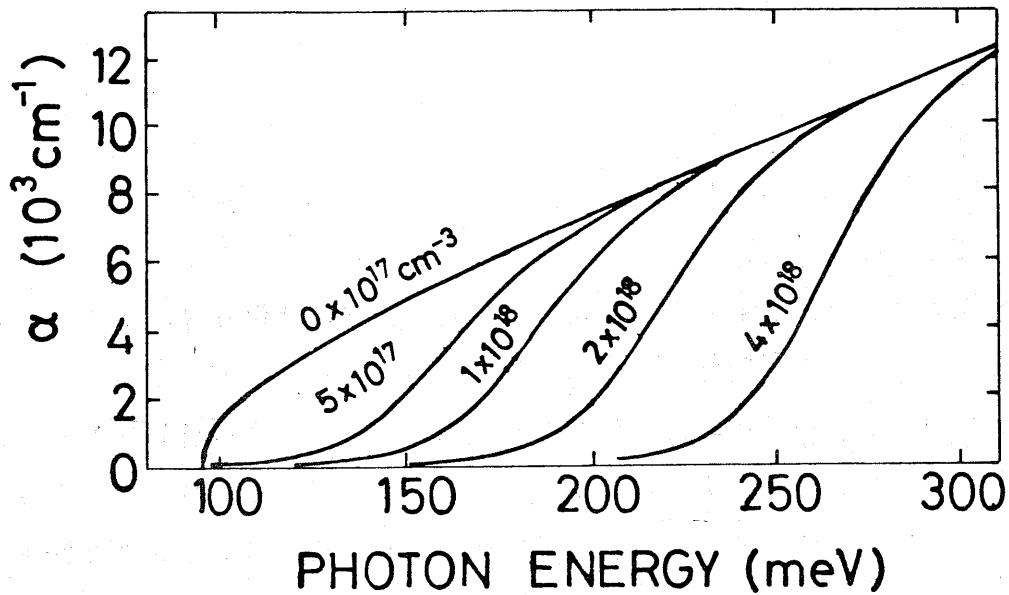


図4-9 Pb_{0.78}Sn_{0.22}Teのバンド端の吸収係数のキャリア依存性(式(4-3)により計算)。

を持ち ($m_{de}^A = m_{dh}^A = 0.023 m_0$ (m_{dA}); Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te、 $m_{de}^B = m_{dh}^B = 0.054 m_0$ (m_{dB}); PbTe)、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度においても、光学吸収端の高エネルギー側への大きなシフト(Burstein-Mossシフト)が低温で観測される。Pb_{1-x}Sn_xTe ($x = 0.00, 0.22$)の吸収係数 $\alpha_i(\hbar\omega)$ ($i = A$; Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te、 B ; PbTe)は、近似的に次式で与えられる。¹⁸⁾

$$\alpha_i(\hbar\omega) = \alpha_{i0}(\hbar\omega) / [1 + \exp\{(E_f - (\hbar\omega - E_{gi})/2)/kT\}] \quad (4-3)$$

ここで、 $\hbar\omega$ は光子エネルギー、 E_{gi} ($i = A, B$)はエネルギーギャップである。 $\alpha_{i0}(\hbar\omega)$ は低キャリア濃度膜の吸収係数であり、近似的に次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \alpha_{i0}(\hbar\omega) &= (A/\hbar\omega) D_i(E) \\ &= (A/\hbar\omega) (4\sqrt{2} m_{di}^{3/2} / \pi^2 \hbar^3) \{E(1+E/E_{gi})\}^{1/2} (1+2E/E_{gi}) \end{aligned} \quad (4-4)$$

ここで、 A は定数 ($2.5 \times 10^{17} \text{ eV}^2 \text{ cm}^2$)、 $E (= (\hbar\omega - E_{gi}) / 2)$

は伝導帯のエネルギーであり、 $D_j(E)$ は伝導帯の状態密度である。式(4-3)から計算される $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ に対する吸収係数 $\alpha_A(\hbar\omega)$ は図4-9に示されている。

タイプI超格子では、電子と正孔は共に狭いギャップを持つ半導体側にとじ込められるので、その層を構成する物質と同程度のBurstein-Mossシフトが期待される。一方、タイプI'超格子においては、次に示す異なったBurstein-Mossシフトが期待される。図4-10は $PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe$ 超格子のバンド構造と光学遷移過程の概略図を示す。図中光学遷移Aは $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の価電子帯から $PbTe$ の伝導帯への空間的な間接遷移を表わし、

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ の価電子帯のサブバンドと $PbTe$ の伝導帯のサブバンドの種々組み合わせからなっている。B、Cはそれぞれ $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 内と、 $PbTe$ 内の空間的な直接遷移を表わす。このようなタイプI'超格子では電子は $PbTe$ 側にとじ込められ、正孔は $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 側にとじ込められるので、バルク結晶とは異なったBurstein-Mossシフトをしめすであろう。超格子の周期が大きいとき、空間的な間接遷移Aの確率は小さくなり、吸収端は

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 内の遷移Bで決まると考えられる。正孔は

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ 側にとじ込められるので、大きなBurstein-Mossシフトがp型超格子には期待される。一方、n型超格子においては、Fermiレベルが

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ の伝導帯端を越えるまで、吸収端の高エネルギー側へのシフトは起こらないであろう。超格子のバンド端付近の光学吸収係数を種々のキャリア濃度において測定し解析することにより、超格子のバンド端不連続が求められる。

(ii) 超格子の作製

種々のキャリア濃度を持つ $PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ 超格子をHWE法を用いて $BaF_2(111)$ 基板上へ作製した。作製した超格子の周期は 400 \AA で、 150 \AA の厚さの $PbTe$ 層と 250 \AA の厚さの $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ 層からなっている。 $PbTe$ と $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ の誘電率は非常に大きく ($> 1000\epsilon_0$)、各層のキャリア濃度があまり大きくないときにはバンドベンディングは小さい。しかし、各層が高濃度にドーピングされ、キャリアの移動が $5\times$

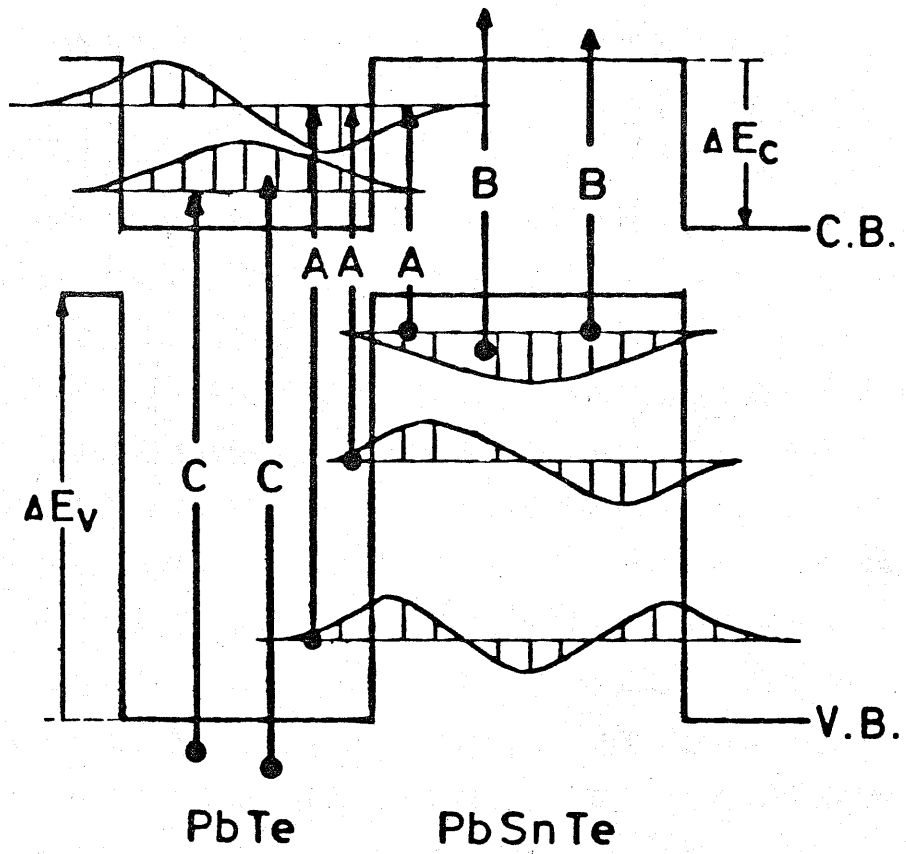


図4-10 PbTe-PbSnTe超格子のバンド構造と光学遷移過程。

10^{18} cm^{-3} を越えると、バンドベンディングはバンド端不連続値を議論するとき重要となる。このようなキャリアの移動は、井戸層に不純物をドーピングすることにより、高濃度ドーピングの場合でも小さくすることができる。そこで、n型超格子においてはBiドナーをPbTe側にドーピングし、p型超格子においてはTlアクセプタを $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 側にドーピングした。図4-11は作製された超格子の典型的なX線回折パターンを示す。X線はCu($K\alpha_1$, $K\alpha_2$)をもちいディフラクトメータ法による($\theta - 2\theta$)スキャンで測定した。式(3-4)による計算値を測定値にフィッティングすることにより得られたSn組成分布は図中に示されている。

(iii) 超格子のBurstein-Moss シフト

図4-12(a)、(b)は、それぞれ、n型超格子とp型超格子に対して得られた77Kにおける吸収スペクトルを示す。超格子のキャリア濃度はHall測定

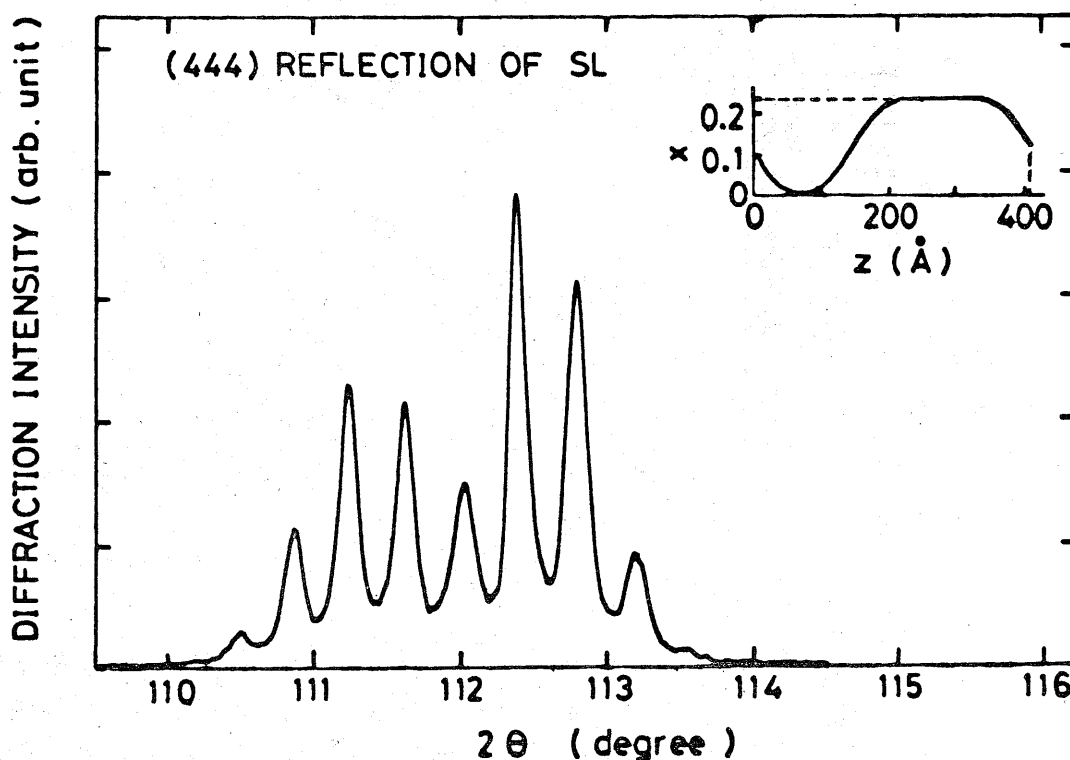


図4-11 作製された $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子のX線回折パターン

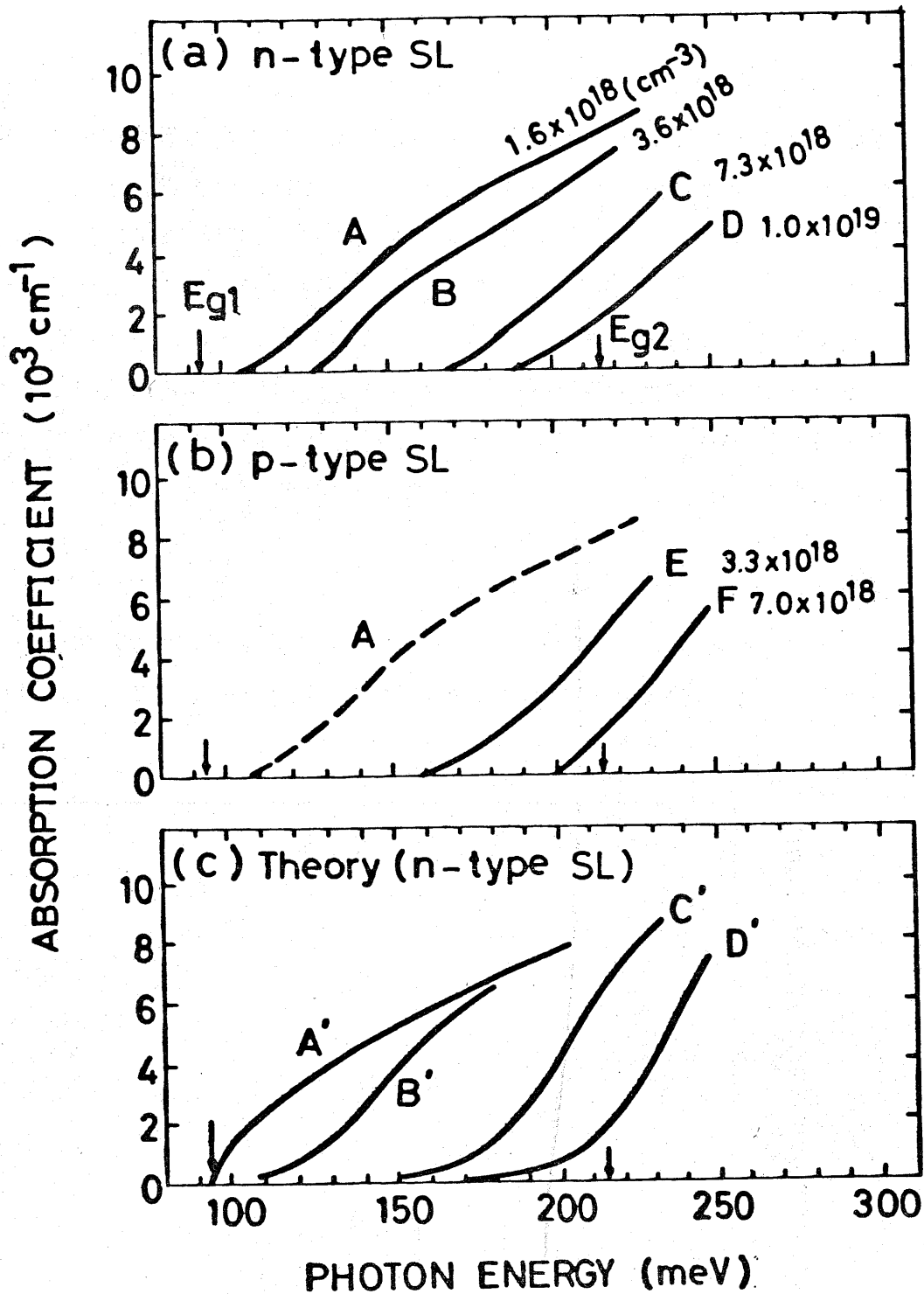


図4-12 n型PbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子の吸収係数(a)とp型超格子の吸収係数(b)のキャリア依存性と理論値(c)。超格子のキャリア濃度は図中に示されている。理論計算は $\Delta E_c = -60 \text{ meV}$ と仮定し計算されたものである。

により求められ、図の中に示されている。超格子Aと超格子Eを比較すると、超格子E (p型) には、大きな吸収端の移動が生じているのが分かる。一方、超格子B (n型) は超格子Eと比較し吸収端の移動が小さいことも分かる。このような吸収係数の振る舞いは、上述のタイプI' 超格子構造から説明できる。ここでは、n型超格子の吸収スペクトルを定量的に取り扱い、超格子のバンド端不連続を議論する。図4-11(c) は伝導帯端不連続 ΔE_C を -60 meV としたときの、n型超格子の吸収スペクトルの理論値を示す。計算では遷移Bのみ考慮し、遷移Bによる吸収は式(4-3)で表わされるものと仮定している。Fermi レベルを計算する際に、超格子の状態密度として次の古典的な状態密度を使った。

$$D(E) = (L_A D_A(E) + L_B D_B(E - \Delta E_C)) / (L_A + L_B) \quad (4-5)$$

ここで、 L_A 、 L_B はそれぞれ $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 層、 PbTe 層の厚さを表わし、 $D_A(E)$ 、 $D_B(E)$ はそれぞれ $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ と PbTe の状態密度で、式(4-4)中に示されている。 ΔE_C が -60 meV であるとき、超格子AのFermi レベルは $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の伝導帯端より 6 meV 下にくると計算される。そして、超格子B、C、DのFermi レベルは $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の伝導帯端よりそれぞれ 22 、 52 、 69 meV 上に来ると計算される。こうして、超格子Aの理論的吸収は $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ のエネルギーギャップ (94 meV) ではじまり、超格子B、C、Dの吸収スペクトルは図4-12(c)に示されるようになる。図4-12(c)の理論値は図4-12(a)の測定値をよく説明している。しかし、詳しく見ると、測定された吸収スペクトルは理論値といくつかの点で異なっている。まず、超格子Aの吸収端のエネルギーは $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ のエネルギーギャップに比べ大きくなっている。これは、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の価電子帯の量子サイズ効果によると考えられる。また、超格子Bの吸収係数はかなり広いエネルギー範囲 ($110 - 220 \text{ meV}$) にわたって超格子Aより小さくなっている。この吸収係数の変化

は、 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子において通常測定されるが、図4-9に示されるような通常のBurstein-Moss シフトとは少し異なっている。この吸収係数のシフトは、図4-10の遷移AによるBurstein-Moss シフトであると考えられる。なせならば、 PbTe 中の自由電子は、図4-10に示されるように広いエネルギー範囲に渡って生じる遷移Aを制限するからである。

参考文献

- 1) M.Kriechbaum, K.E.Ambrosch, E.J.Fantner, H.Clemens, and G.Bauer
Phys.Rev. b 30, 3394 (1984).
- 2) K.Murase, S.Shimomura, S.Takaoka, A.Ishida, and H.Fujiyasu,
Superlattices and Microstructures (Academic press, London, 1985),
P.177.
- 3) P.Pichler, E.J.Fantner, G.Bauer, H.Clemens, H.Pascher, M.V.Ortemberg
and M.Kriechbaum, Superlattices and Microstructures, No.1,1(1985).
- 4) H.Pascher, G.Bauer and H.Clemens, Solid State Commun, 55, 765 (1985).
- 5) A. Ishida, M.Aoki, and H.Fujiyasu, J.Appl.Phys. 58, 1901(1985).
- 6) A. Ishida and H.Fujiyasu, Jpn.J.Appl.Phys. 24, L956 (1985).
- 7) L.L.Chang, N.Kawai, G.A.Sai-Halasz, R.Ludeke, and L.Esaki, Appl.Phys .
Lett. 35, 939(1979).
- 8) R.K.Willardson, T.C.Harman, and A.C.Beer, Phys.Rev. 96, 1512(1954).
- 9) S.Takaoka, T.Itoga, and K.Murase, Jpn.J.Appl.Phys. 23, 216(1984).
- 10) J.C.Garland, Phys.Rev. 185, 1009(1969).
- 11) D.E.Soule, Phys.Rev. 112, 698(1958).
- 12) W.J.Daughton, C.W.Tompson, and E.Gurmen, J.Phys. C11, 1573(1978).
- 13) R.Dingle, Festkorperprobleme XV, ed.H.J.Queisser (Pergamon Vieweg,
1975) P.21.
- 14) R.Chin, N.Holonyak, Jr. S.W.Kirchoefer, R.M.Kolbas and E.A.Rezek ,
Appl.Phys.Lett. 34, 862(1979).
- 15) Y.Takanashi and Y.Horikoshi, Jpn.J.Appl.Phys. 20, 1271(1981).
- 16) H.Kinoshita, THESIS "Optical and Electrical Properties of PbTe-
Pb_{1-x}Sn_xTe Superlattices Prepared by a Hot Wall Technique" (1983).
- 17) H.Fujiyasu, A.Ishida, H.Kuwabara, S.Shimomura, S.Takaoka, and
K.Murase, Surface Science, 142, 579 (1984).
- 18) R.M.Luchitskii and P.M.Starik, Sov.Phys.Semicond. 13, 748(1979).

第5章 PbSnTe系超格子のレーザ素子応用

5-1 ドーピング構造をもつPbTeSe-PbSnTeMQWレーザ

前章でPbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子はPb_{0.78}Sn_{0.22}Teの伝導帯端がPbTeのそれより上に来るタイプI'超格子であることを示した。このPbTe-Pb_{1-x}Sn_xTeタイプI'超格子のバンド図の概略は図5-1

(a)に示されている。PbTe_{1-y}Se_y-Pb_{1-x}Sn_xTe超格子も同様にタイプI'超格子であると考えられる。このような超格子においては電子と正孔が空間的に分離されるため、この超格子をレーザの活性層として用いても効率のよいレーザ発振は期待されないようにみえる。実際このような超格子を活性層に持つ多量子井戸(MQW)レーザダイオードを作製し、77Kにおいて測定を行なっているが電子と正孔の空間的分離により、レーザ発振の閾値は非常に高かった($I_{th} > 20 \text{ kA/cm}^2$)。このような電子と正孔の超格子構造による空間的分離は、PbTe(Se)側にアクセプタをドーピングした比較的長周期の超格子構造を使うことにより、解消できると考えられる。^{1,2)} 図5-1(b)はこのドーピング構造を持つ超格子のバンド構造を示す。イオン化したアクセプタ

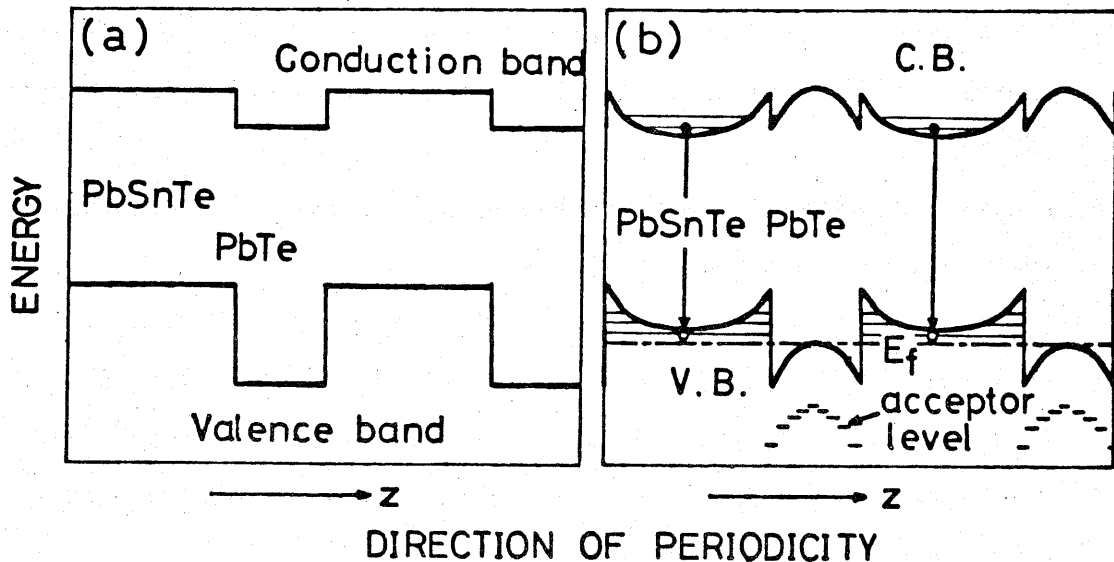


図5-1 PbTe-PbSnTe超格子のバンド構造と、PbTe側にアクセプタをドーピングした超格子のバンド構造。

(-) と PbSnTe 側へ流れ込んだ正孔 (+) との間の電界は、バンドを図に示すように曲げる。そのため、ドーピングレベルと周期を調整することにより PbSnTe 側への電子と正孔の空間的なとじ込めが可能であると考えられる。

5-2 ドーピング構造を持つMQWレーザの発振特性

このドーピング構造を持つ超格子を活性層に使ったMQWレーザは、富士通研究所において、K.Shinohara らにより作製された。¹⁾ このMQWレーザの構造は図5-2に示されている。超格子バッファ層はPbTe基板とPbTeSe膜との間の格子の不整合を緩和するために挿入され、25Åの厚さのPbTe層と25Åの厚さのPbTe_{0.96}Se_{0.04}層からなっている。MQW活性層は1100Åの厚さのPb_{0.89}Sn_{0.11}Te層と600Åの厚さのPbTe_{0.96}Se_{0.04}層の7周期からなっている。各層はそれぞれ、TeとTlでドーパされ、正孔濃度はそれぞれ $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。トップ層はn型PbTe_{0.96}Se_{0.04}で $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を持つ。レーザ構造はストライプ幅20μm、キャビティ長180μmのメサストライプ構造で、CW発振とパルス発振(パルス幅10μs、1kHz)の測定が行なわれている。

図5-3は、このMQWレーザの発振閾値と出力フォトンエネルギーの温度依存性を示す。通常の半導体レーザの閾値は動作温度と共に増加するが、このレーザの閾値は非常に変わった振る舞いを示している。すなわち、低温に於いて閾値は比較的大きく、50Kまで増加している。次に、それは、90Kまで減少し、90K付近から再び増加している。図5-3(b)に示されるフォトンエネルギーをみると、 $T > 50 \text{ K}$ の温度領域で、レーザ発振はPbSnTe側で起こり、 $T < 50 \text{ K}$ の温度領域では、PbTeSe側で起こっていることが分かる。また、 $T < 50 \text{ K}$ ではCW発振は得られなかった。以下の節では、このMQWレーザの高温動作と、低温での異常な発振特性を、MQW活性層のバンド構造から考察する。

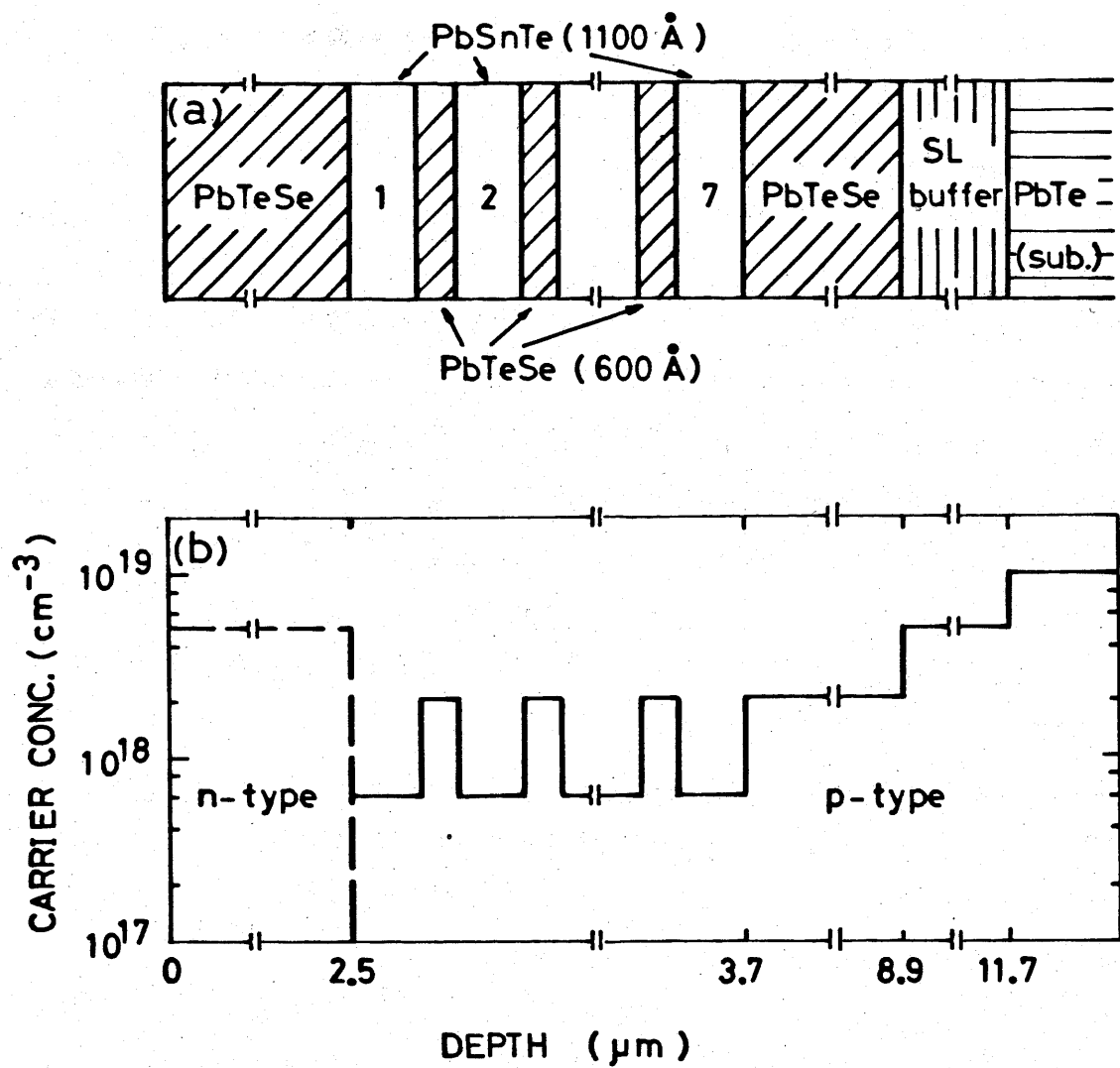


図 5 - 2 作製されたMQWレーザの構造。

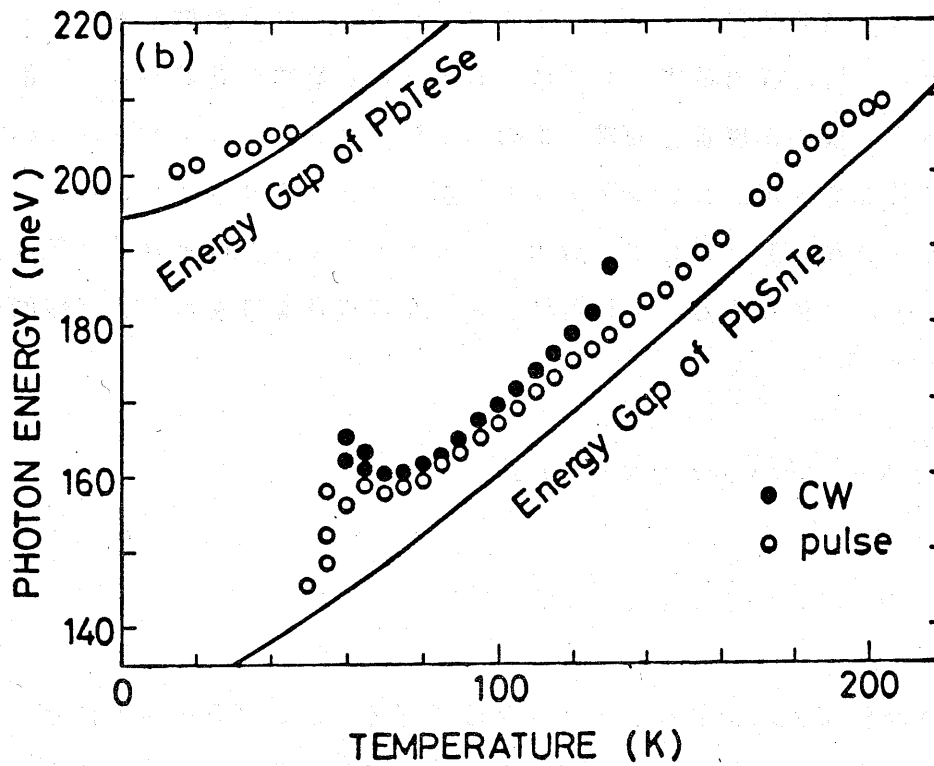
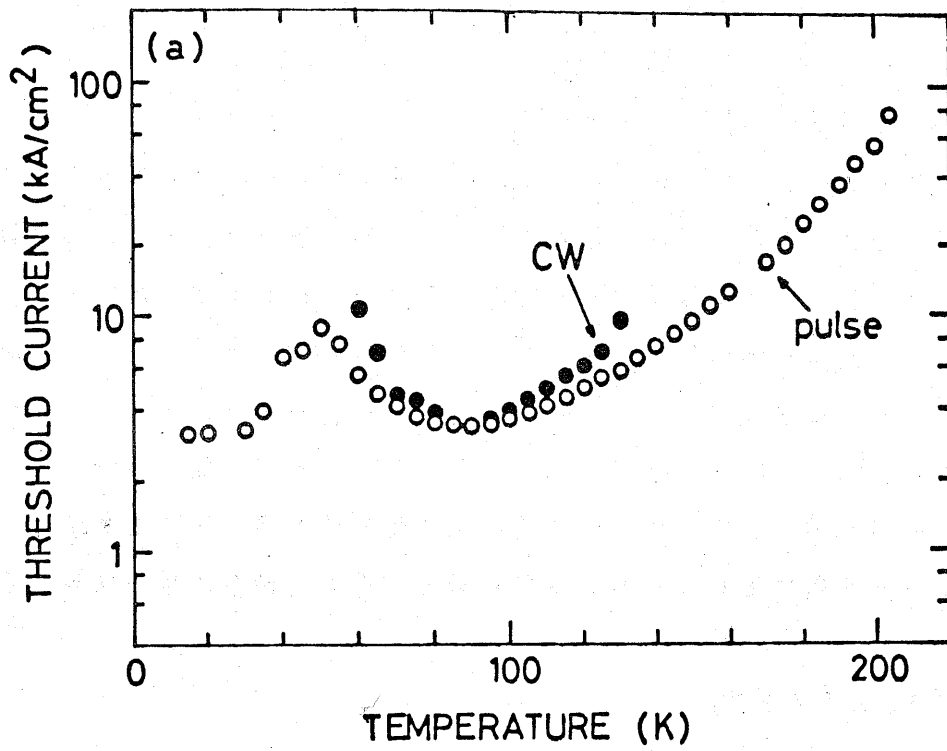


図5-3 (a) レーザ発振の閾値の温度依存性と、(b) 出力フォトンエネルギーの温度依存性。

5-3 MQW活性層のバンド構造

PbTeSe-PbSnTe超格子は図5-1(a)に示されるタイプI'のバンド構造を持つと考えられ、これから行なうバンドベンディングの計算では、 $\Delta E_c = -40 \text{ meV}$ を仮定する。図5-2に示されるようにMQW活性層を形成するPbTeSe層はT1でドーピングされ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持ち、PbSnTe層は $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持っている。超格子構造が形成されると、PbTeSe中の正孔はPbSnTe側に流れ、負に帯電したPbTeSe中のアクセプタは次式で示される放物線的空間電荷ポテンシャルをPbTeSe層に生じ、PbTeSe層の伝導帯と価電子帯を変調する。

$$V_2 = e^2 N_A L_2^2 / 8 \epsilon_2 \quad (5-1)$$

ここで、 N_A はPbTeSe中のT1(-)アクセプタ濃度であり、 ϵ_2 はPbTeSe層の静誘電率、 L_2 はPbTeSe層の厚さである。他方、PbSnTe層の伝導帯と価電子帯のベンディングはPoissonの方程式と、キャリア分布をセルフコンシステントに解くことにより与えられる。PbTeSe層とPbSnTe層のバンドベンディングはそれぞれ各層の静誘電率 ϵ_2 、 ϵ_1 に依存する。それらは、大きな温度依存性をもち、近似的に次式で与えられる。^{3,4)}

$$\epsilon_1 = 1.3 \times 10^5 \epsilon_0 / (T + 30) \quad (5-2)$$

$$\epsilon_2 = 1.3 \times 10^5 \epsilon_0 / (T + 65) \quad (5-3)$$

MQW活性層のバンドベンディングは式(5-2)(5-3)に示される誘電率の温度依存性により、温度の増加とともに増加する。そして、このバンドベンディングにより、PbTeSe層が高温で電子に対するポテンシャル障壁となることが期待される。活性層のバンド図は200K、100K、50Kにおいて計算され図5-4(a)、(b)、(c)にそれぞれ示されている。計算では式(2-28)に示される3次元的状态密度を使った。200Kにおいては、図5

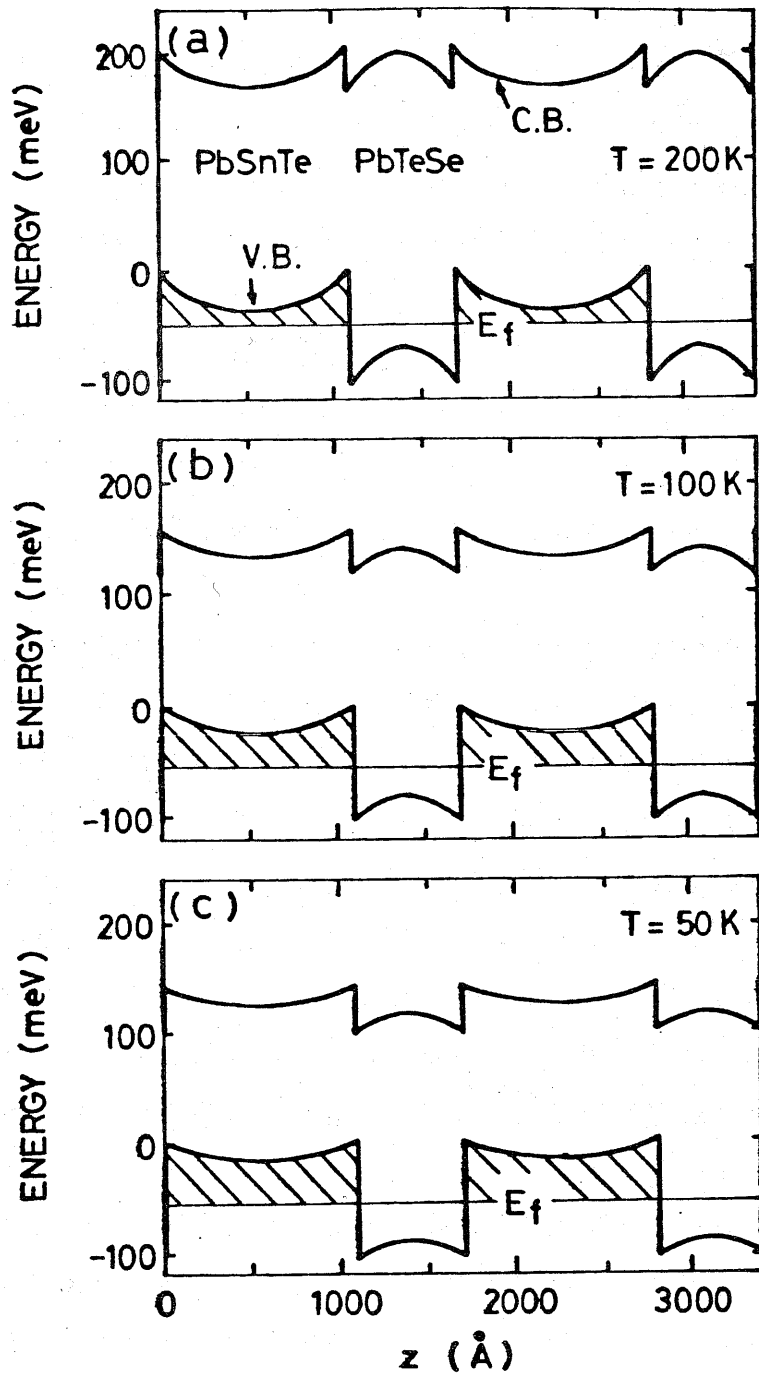


図5-4 200K (a)、100K (b)、50K (c)におけるMQW活性層のバンド構造。200Kでは注入電子はPbSnTe側にとじ込められ、50KではPbTeSe側にとじ込められる。

- 4 (a) に示されるように、PbSnTeの伝導帯端の極小値はPbTeSeの伝導帯端の平均値に比べ小さくなり、ほとんどの注入電子はPbSnTe側に閉じ込められると考えられる。100Kにおいては、PbSnTeの伝導帯端の極小値は後者と同等になり、注入された電子はPbSnTe層とPbTeSe層の両方に分布すると考えられる。50Kにおいては、PbSnTeとPbTeSeの誘電率は非常に大きく ($\epsilon_1 \cong 1600\epsilon_0$ 、 $\epsilon_2 \cong 1100\epsilon_0$)、計算される各層のバンドベンディングは図5-4(c)に示されるように非常に小さくなる。このとき、注入された電子はPbTeSe側に閉じ込められるので、高濃度に電子が注入されなければレーザ発振は起こらないであろう。

5-4 レーザ発振の閾値と出力光子エネルギーの温度依存性

これから、図5-3に示したレーザ発振の閾値と発光波長の温度依存性を、 $T > 100K$ 、 $100K > T > 50K$ 、 $T < 50K$ の3つの領域に分けて考察する。 $T > 100K$ ではPbTeSe層へのドーピングによるバンドベンディングにより、注入された電子は主にPbSnTe層に閉じ込められていると考えられる。正孔は同じPbSnTe層にとじ込められているので、レーザ発振はPbSnTe層で起こり、光子エネルギーはPbSnTeのバンドギャップとほぼ等しくなっている(図5-3(b))。この温度領域では、PbSnTe側への電子と正孔の空間的閉じ込めにより、204Kの高温までレーザ発振が得られている。

$50K < T < 100K$ の温度領域では、図5-4(b)、(c)に示されるように、PbSnTe層の伝導帯の最小値はPbTeSe層の伝導帯端の平均値より高くなり、注入された電子は主にPbTeSe層に分布していると考えられる。温度を下げていくとPbSnTeの伝導帯のエネルギーがPbTeSeの伝導帯に対して相対的に上昇し、PbSnTe層の電子濃度が、急激に減少する。こうして、温度の低下と共に閾値の増加が見られる。さらに、PbTeSe層の電子はPbSnTe内の正孔との空間的な分離のために長い寿命を持っていて、注入された電子の多くは、温度の低下とともに、MQW活性層を通過しp型PbTeSeクラッド層へ流れ込み始めると考えられる。

$T < 50K$ の温度領域では、ほとんどの注入電子はPbTeSe層に閉じ込め

られ、長い電子寿命を持つ、それらの、注入電子の多くはMQW活性層を通過してp型PbTeSeクラッド層へ流れ込み、そこで正孔と再結合する。この、温度領域では、レーザ動作は、MQW活性層よりむしろp型クラッド層でおこる。こうして、この領域でのフォトンエネルギーはPbTeSeのバンドギャップと同等になり、さらに、閾値は温度の低下とともに減少していく。

参考文献

- 1) K.Shinohara, Y.Nishizima, H.Ebe, A.Ishida, and H.Fujiyasu, Appl. Phys.Lett. 47,1184(1985).
- 2) A.Ishida, H.Fujiyasu, H.Ebe, and K.Shinohara, to be published in J. Appl. Phys. (May 1, 1986).
- 3) W.J.Daughton, C.W.Tompson and E.Gurmen, J.Phys. C11,1573 (1978).
- 4) S.Nishi, H.Kawamura and K.Murase, Phys. Stat. Sol. (b), 97, 581 (1980).

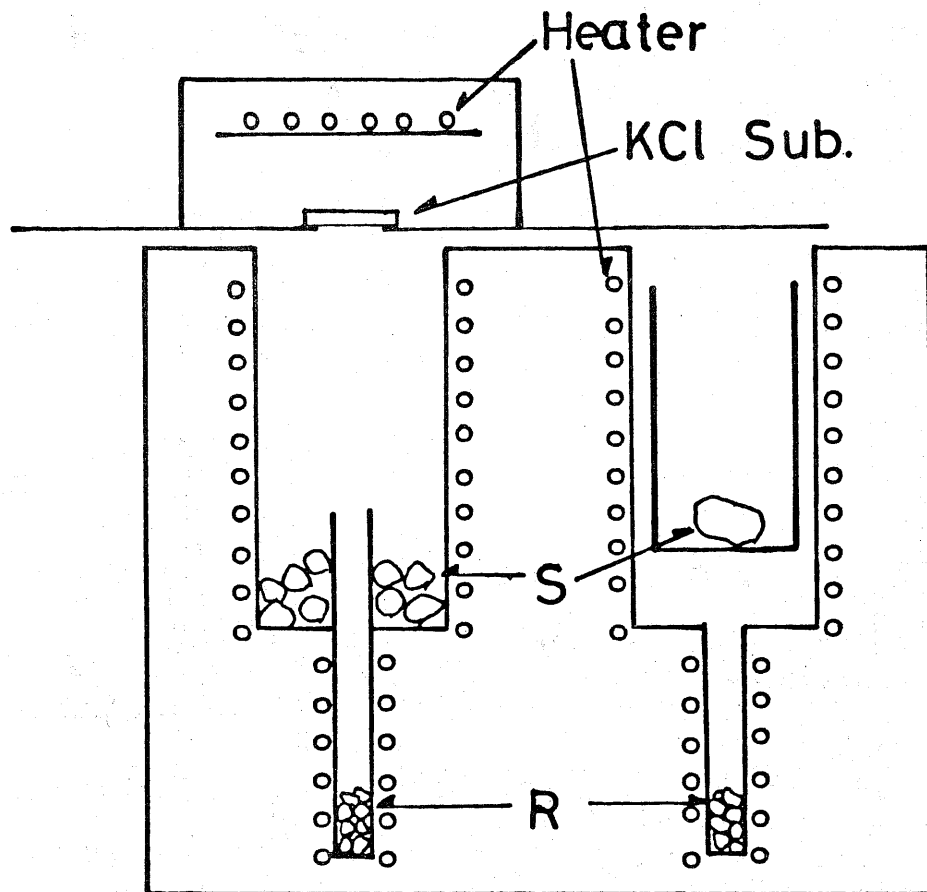
第6章 PbTe-EuTe短周期超格子の作製とレーザ応用

PbSnTe系混晶半導体やその超格子が $6\mu\text{m}$ 以上の波長のレーザや、検出素子への応用を持つのに対し、PbEuTe系混晶半導体は、波長 $3\sim 6\mu\text{m}$ 領域のレーザ素子応用を持ち、最近注目されてきている。^{1,2)} この章では 100\AA 程度の比較的薄いPbTe層に約1原子層のEuTeを挟んだ短周期PbTe-EuTe超格子について、その作製と、評価及びレーザ応用について述べる。³⁾

6-1 PbTe-EuTe短周期超格子の作製とX線回折による評価

図6-1はPbTe-EuTe短周期超格子作製に用いたHWE装置を示す。超格子はPbTe ($\sim 100\text{\AA}$)とEu (~ 1 原子層)をKCl (100)基板上へ交互に蒸着することにより作製した。装置は $1\times 10^{-6}\text{ Torr}$ の真空中に置かれ超格子の作製に用いられた。成長中の基板温度は 330°C で、PbTe、Euソースの温度はそれぞれ 540°C 、 500°C 程度であった。また、このときのPbTeとEuの成長率はそれぞれ約 $10\text{\AA}/\text{s}$ 、約 0.2 原子層/sであった。Euは非常に不安定な金属であり、Euの水蒸気との反応や酸化を抑えるために、成長後、EuソースをTeでコーティングし、成長前に 700°C で加熱することによりコーティング膜を落として、成長に用いている。超格子の層数は超格子膜の全体の厚さが約 $2\mu\text{m}$ になるように決められた。通常、IV-VI化合物半導体薄膜をメタルリッチ条件で作製したとき、成長表面にメタルドロプレットが生じるが、この成長ではTeソースを使わなくてもドロプレットは生じなかった。これは、基板の移動の際に過剰な金属原子が成長表面から再蒸発するためであると考えられる。

図6-2は作製された短周期超格子の典型的なX線回折パターンを示す。X線はCu ($K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$)線を用い、(600)付近の回折を $\theta-2\theta$ スキャンで測定している。Euの拡散が小さく、周期性が良いため多くのサテライトピークが観察される。サテライトピークの間隔から、この超格子の周期が 130\AA であり、1周期が40分子層からなることがわかる。さらに、0番目のサテライトピークが、図中の矢印で示されるPbTeの(600)反射角より低角度側にずれていること分かる。超格子の面に垂直方向の平均の格子定数 d_{AV} は、この0番



S	PbTe	Eu
R	Te	Te

図6-1 PbTe-EuTe短周期超格子の作製に用いたHWE装置。

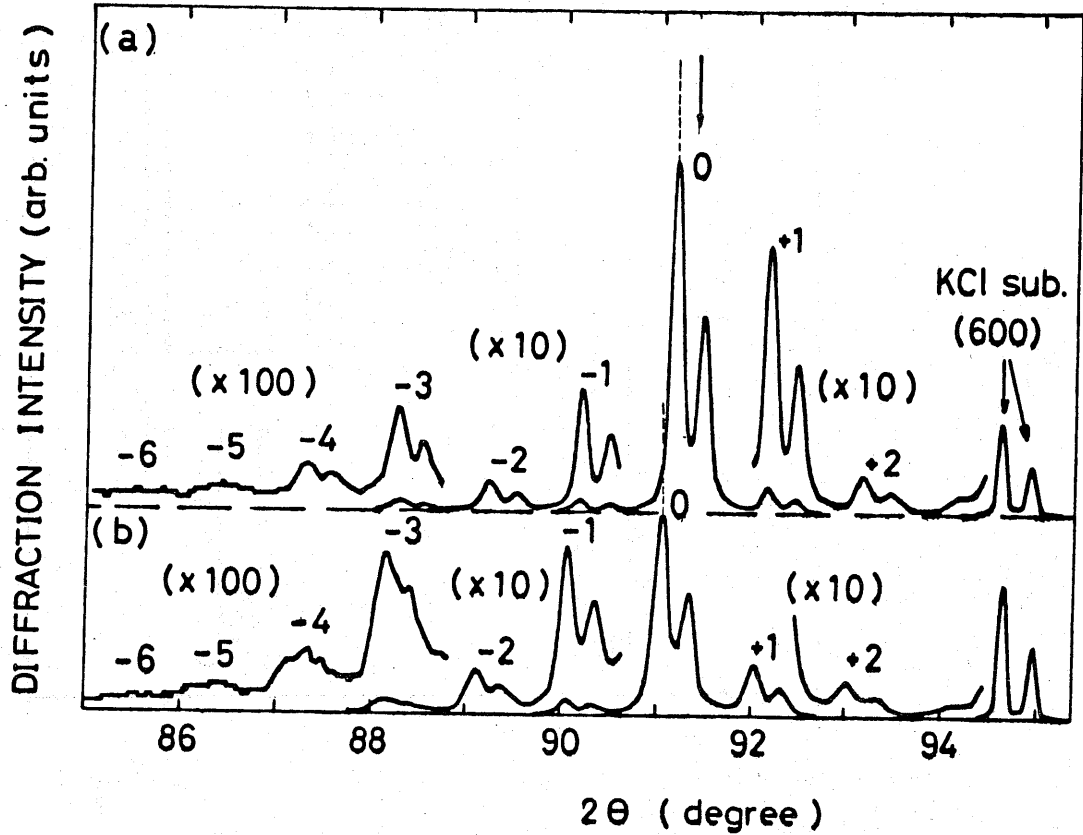


図6-2 作製された短周期超格子の(600)付近のX線回折パターン。X線はCu($K\alpha_1$, $K\alpha_2$)を用いて、ディフラクトメータ法で測定した。図(a)は周期 130 \AA 、EuTeの平均組成は2.5%の超格子である。図(b)は周期 130 \AA 、EuTeの平均組成は5%の超格子である。

目のピーク角 θ_0 から、ブラッグの回折条件 $2 d_{AV} \sin \theta_0 = n \lambda$ (n : 整数) を用いて求められる。この平均の格子定数は後に示すように Eu の平均組成を評価するのに使われる。PbEuTe 混晶系の Eu 組成と格子定数の関係は D. L. Partin⁴⁾ や A. Krost⁵⁾ らにより測定されて来た。この混晶系の格子定数は組成の 1 次関数 (Vegard の法則) や、2 次関数では表わせなかった。格子定数と組成の関係は、小さい Eu 組成 ($0 \leq x \leq 0.13$) の領域で次に示す 2 次式を用いて近似されて来た。

$$x = A (\Delta d)^2 + B (\Delta d) \quad (6-1)$$

ここで、

$$\Delta d = d - d_{\text{PbTe}} = d - 6.460 \text{ \AA} \quad (6-2)$$

そして、係数 A、B はそれぞれ 37.3 \AA^{-2} 、 2.00 \AA^{-1} である。X 線回折から求められる超格子の面に垂直方向の平均の格子定数 d_{AV} も、超格子中の EuTe 組成となんらかの関係があると考えられる。この d_{AV} は、その超格子と等しい EuTe 組成を持つ混晶の格子定数と等しくなっているかもしれないし、他の関係で表わされるかもしれない。本章では、EuTe 組成と超格子面に垂直方向の平均の格子定数 d_{AV} が式 (6-1)、(6-2) を満たすものと仮定して、EuTe 組成を与えている。

6-2 PbTe-EuTe 短周期超格子の光学特性

図 6-3 は PbTe (A) と作製された PbTe-EuTe 短周期超格子 (B、C) の室温における光学吸収係数である。光子エネルギーに対する吸収係数の 2 乗 (α^2) のプロットを図のように外挿することにより、エネルギーギャップを求めた。図 6-4 は、こうして求められたエネルギーギャップの格子定数との関係を超格子の周期をパラメータにして示している。また、格子定数に対応する EuTe 組成は式 (6-1) を用いて計算され、図中に示されている。

Pb_{1-x}Eu_xTe 混晶においてはエネルギーギャップ E_g は EuTe 組成 x の

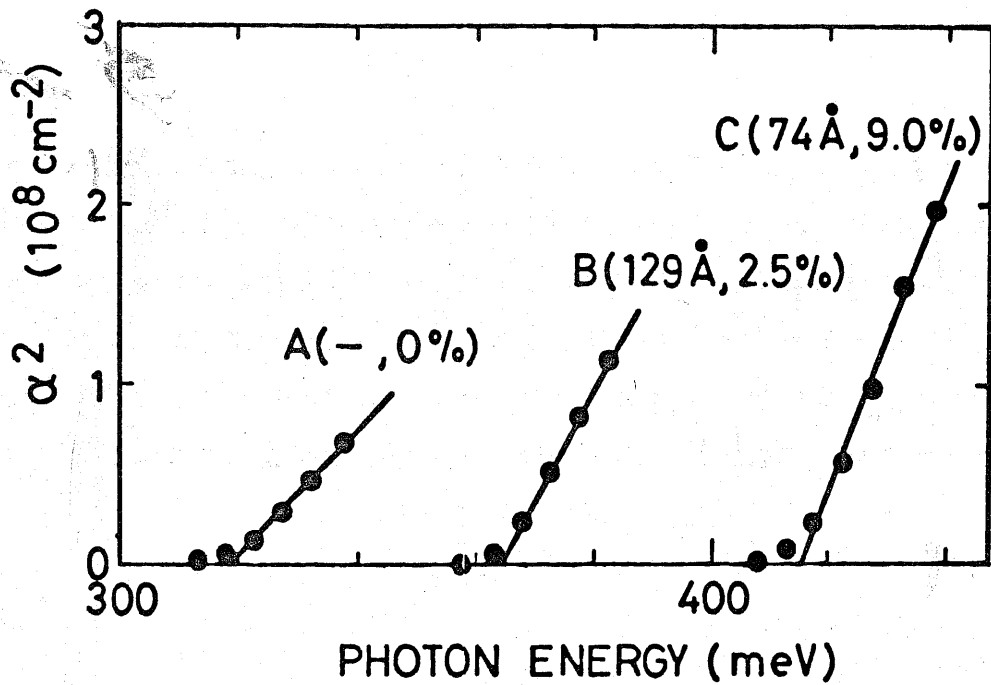


図6-3 PbTe (A) とPbTe-EuTe短周期超格子 (B、C) の300Kに於ける光学吸収係数の2乗と、光子エネルギーの関係。

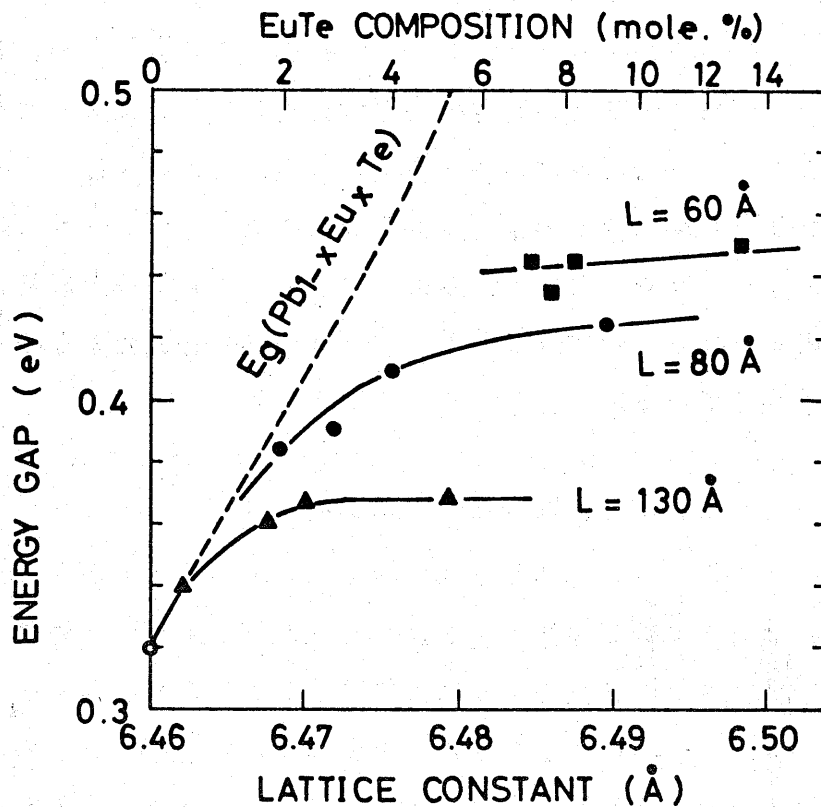


図6-4 PbTe-EuTe短周期超格子のエネルギーギャップと格子定数の関係。対応するEuTe平均組成は式(6-1)により計算され図中に示されている。

増加に対し $dE_g/dx = 3.5 \text{ eV}$ の割合で増加する。この超格子のエネルギーギャップも、EuTe組成の小さい所ではEuTe組成の増加とともに増加している。一方、EuTe組成の大きい所ではバンドギャップは量子サイズ効果により超格子の周期のみにより決まっている。バンドギャップは超格子の周期を 60 \AA まで減少させることにより 320 meV から 440 meV まで増加した。

6-3 PbTeSe-EuTe短周期超格子を用いたMQWレーザの作製

前節まで、PbTe-EuTe短周期超格子の作製と、そのエネルギーギャップのEuTe組成や超格子周期への依存性について述べてきた。そこでは、超格子の周期を変えることにより、エネルギーギャップを大幅に変化させることができることが示された。図6-5は、この短周期超格子の応用例を示す。図6-5(a)はPbTeにEuTeを挟む周期を変調することによりダブルヘテロ型の構造が作製できることを示す。また、図6-5(b)はこの短周期超格子とPbTeとの周期構造を作製することにより、PbEuTe-PbTe超格子と同様なバンド構造を作ることができることを示す。この節では、この短周期超格子のレーザ素子への応用について述べる。

図6-6はレーザ用ダイオード膜作製に用いたHWE装置を示す。Eu蒸着用のホットウォールの両側にp用PbTe_{0.98}Se_{0.02}(PbTeSe)ホットウォールと、n用PbTeSeホットウォールが置かれている。p型不純物としてTlアクセプタをTl₂Te₃化合物を用いてドーブし、n型不純物としてBidナーをBi₂Te₃を用いてドーブした。成長は $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空中でおこない、基板温度は 350°C であった。KCl(100)基板上へPbTeSe層と約1原子層のEuを交互に蒸着したPbTeSe-EuTe短周期超格子を作製し、電気特性を測定した。作製された超格子膜の電気特性は表6-1に示されている。このPbTe-EuTe短周期超格子膜は、通常のPbEuTe膜がそうであるようにp型に成りにくく、p型試料では $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のTlアクセプタがドーブしてある。KCl基板上へ作製されたPbTe膜の移動度は 77 K において通常 $1 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度であるが、この超格子では少し小さくなっている。これらの短周期超格子膜を使いMQWレーザを作製した。作製したレーザダイオード膜の構造を図6-7に

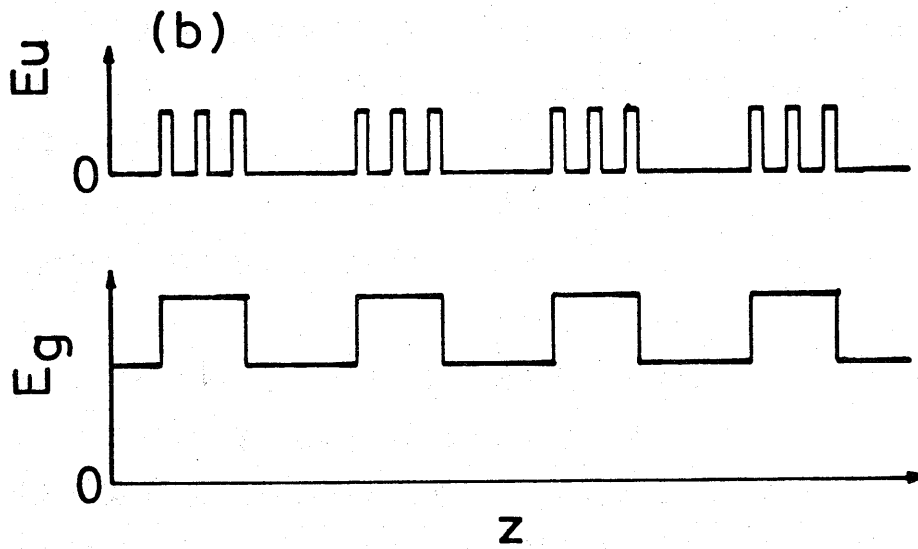
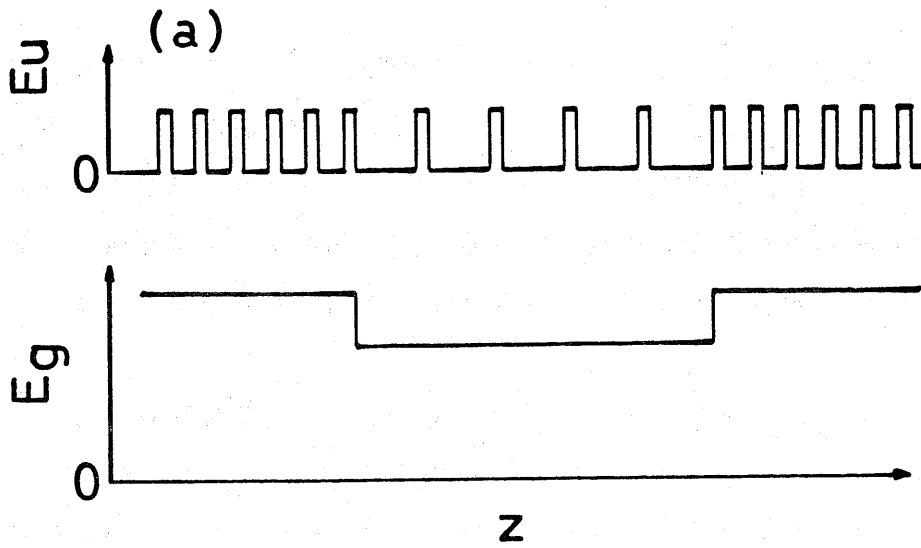
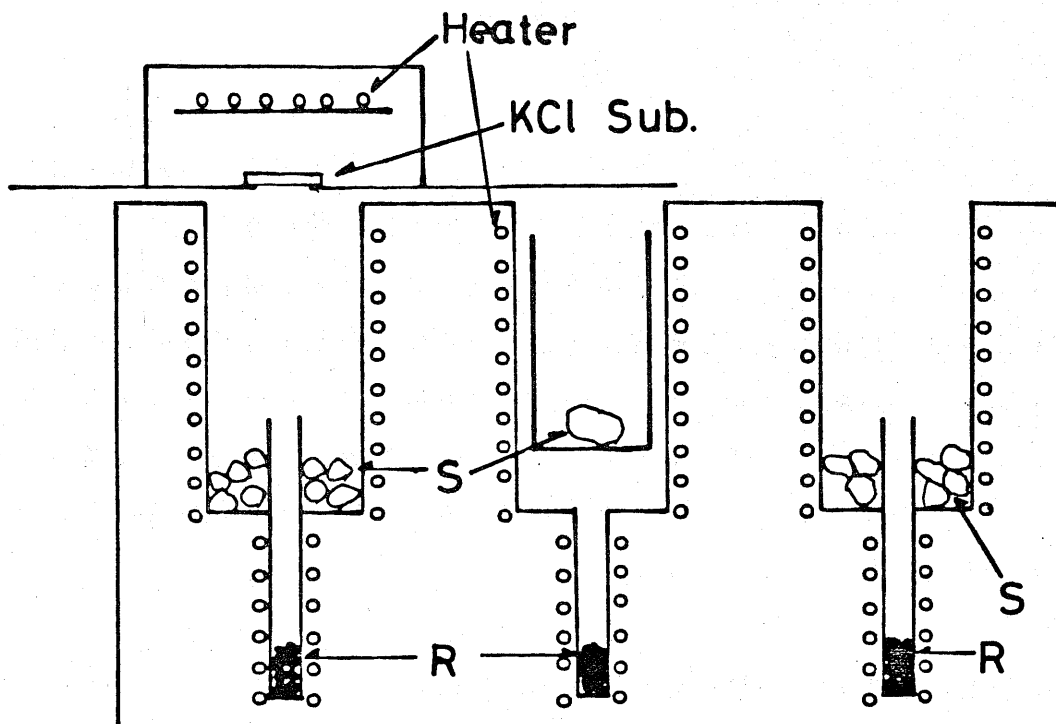


図6-5 PbTe-EuTe短周期超格子の応用例。図(a)は短周期超格子を用いたダブルヘテロ型構造を示し、図(b)は短周期超格子を用いた超格子構造を示す。



S	$\text{PbTe}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$	Eu	$\text{PbTe}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$
R	Tl_2Te_3	Te	Bi_2Te_3

図6-6 PbEuTeSeMQWレーザの作製に用いたHWE装置。

表6-1 作製された短周期超格子の特性。

Sample	X	d(μm)	L(\AA)	n/p (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) at 77K
SPS 30	0.02	2.7	135	p 1.7×10^{17}	3200
SPS 32	0.02	2.7	135	p 2.0×10^{19}	1400
SPS 36	0.02	3.1	155	n 3.0×10^{18}	5900
SPS 53	0.02	1.2	80	n 1.1×10^{18}	740

示す。キャリア濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の p 型 PbTe 基板上へ周期 120 \AA の p 型短周期超格子を $4.8 \mu\text{m}$ 成長させ、その上に、活性層として 350 \AA の PbTeSe 層と 360 \AA の短周期超格子層 ($120 \text{ \AA} \times 3$ 層) からなる p 型 PbEuTeSe 超格子を 15 周期作製し、さらに、周期 120 \AA の n 型短周期超格子を $2.5 \mu\text{m}$ 成長させてある。キャリア濃度のプロファイルは図 6-7 (b) に示してある。レーザ構造はストライプ幅 $30 \mu\text{m}$ 、キャビティ長 $350 \mu\text{m}$ のメサストライプ構造であり、CW 発振とパルス発振 ($10 \mu\text{s}$ 、 1 kHz) の測定を行なった。

6-4 PbEuTeSe MQW レーザの発振特性

図 6-8 (a)、(b) は、それぞれレーザの出力光子エネルギーと閾値の温度依存性を示す。レーザ発振は CW で 133 K 、パルスで 175 K まで観測された。これらの発振温度は PbSnTe 系で通常作製されるレーザと同程度である。⁶⁾ 測定された出力光子エネルギーは、低温 (15 K) で、PbTeSe のエネルギーギャップ²⁾ より 8 meV 程度高くなっている。このエネルギーを無限量子井戸中の $n=1$ の量子準位 (式 (2-23)) から評価してみる。PbTeSe の有効質量は $m_{t0} = 0.023 m_0$ 、 $m_{l0} = 0.24 m_0$ であり、超格子方向は $[100]$ であるので、 m_{zz} は式 (2-19) から $0.033 m_0$ と計算される。また、超格子の井戸層の厚さ L_A は 470 \AA ($350 \text{ \AA} + 120 \text{ \AA}$) であるので、 $n=1$ の量子準位は 5.1 meV と計算される。こうして、伝導帯と価電子帯の両方に十分深い量子井戸があるとき、出力光子エネルギーは PbTe のエネルギーギャップより 10 meV 程度高くなることが予想される。測定されたエネルギー増加はこれより少し小さくなっている。実際には、価電子帯か伝導帯のどちらかで量子井戸が浅くなっているために、⁷⁾ 測定されたエネルギーの増加は、これより少し小さくなっているのであろう。図 6-8 (b) に示されるレーザ発振の閾値は 70 K 付近で極値を持ち、低温で増加している。また、低温での閾値は CW 発振のほうがパルス発振のそれより低くなっている。このような閾値の振る舞いの原因についてはまだ分かっていない。膜中の不純物や欠陥がこのような低温での閾値の増加に関係しているかもしれない。

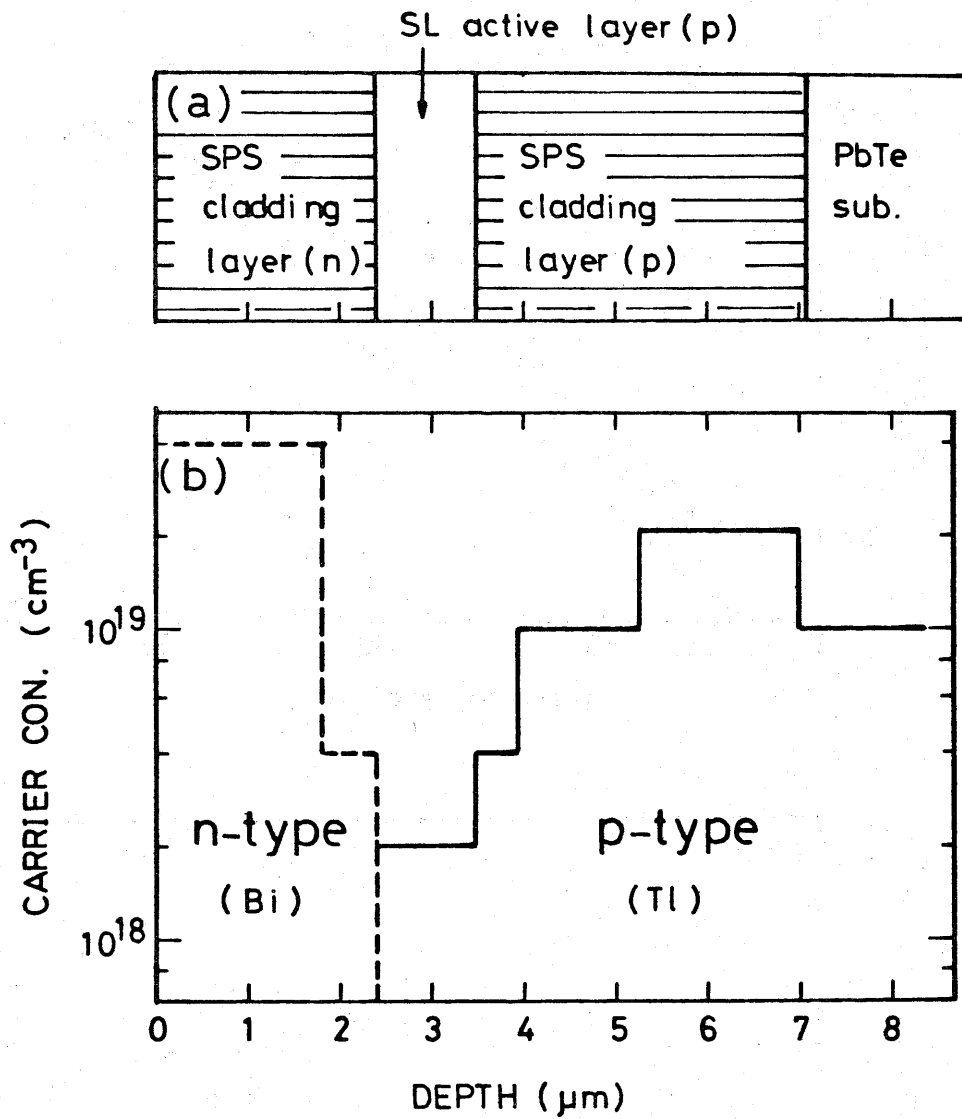


図6-7 作製されたPbEuTeSeMQWレーザの構造。

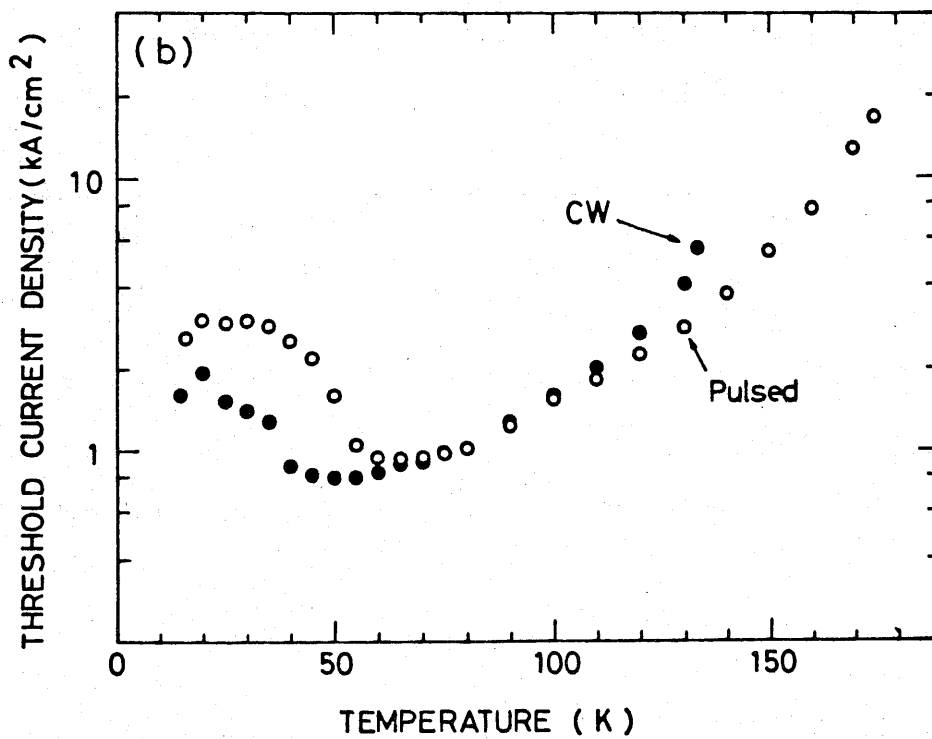
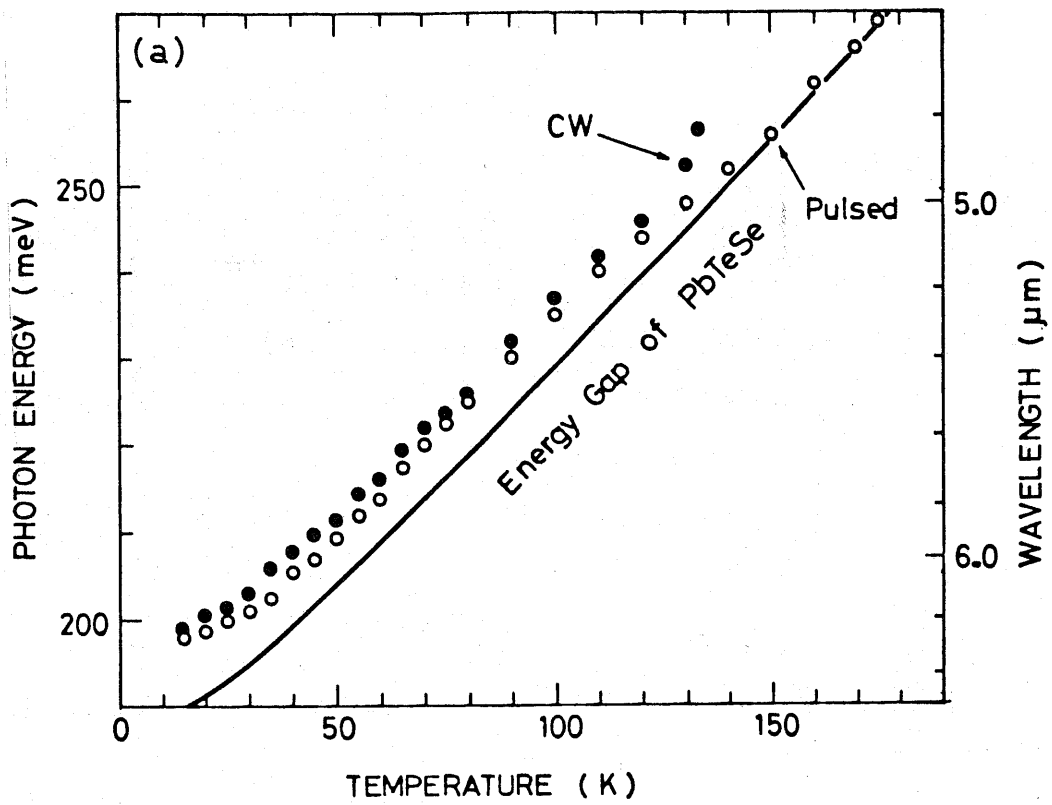


図6-8 (a) レーザの発振波長と光子エネルギーの温度依存性と、(b) 閾値の温度依存性。

参考文献

- 1) D.L.Partin, Appl.Phys.Lett. 43, 996 (1983).
- 2) D.L.Partin, Superlattices and Microstructures (Academic press, London, 1985), Vol.1, No.2, p.131.
- 3) A.Ishida, H.Fujiyasu, H.Ebe, and K.Shinohara, unpublished.
- 4) D.L.Partin, J.Electronic Materials, 13, 493 (1983).
- 5) A.Krost, B.Harbecke, R.Faymonville, H.Schlegel, E.J.Fantner, K.E.Ambrosch and G.Bauer, J.Phys.C 18, 2119(1985).
- 6) K.Shinohara, Y.Nishizima, H.Fukuda, and H.Ebe, 9th Int.Conf.on IR and mm Wave, Takarazuka, (1984) p.71.
- 7) W.Goltsos, J.Nakahara, A.V.Nurmikko, and D.L.Partin, Appl.Phys.Lett. 46,1173 (1985).

第7章 結論

$\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 超格子と $\text{PbTe} - \text{EuTe}$ 短周期超格子をHWE法を用いて作製し、X線回折による超格子構造の評価及び、サイクロトロン共鳴、光学吸収、Hall効果測定による、超格子のバンド構造に関する研究を行なった。さらに、これらの超格子のレーザ応用への研究も行ない、レーザ発振を確認した。まず、3種類の $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.24; y=0.00, 0.10, 0.18$)超格子 (周期 $L=400 \text{ \AA}$ 、層数 $M=90$)を、 $\text{BaF}_2(111)$ 基板上に、基板温度 250°C で作製し、超格子中の格子歪と、成長中の構成原子の相互拡散を、X線回折パターンに現われるサテライト構造を解析することにより評価した。 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}\text{Te}$ 超格子では、 Pb と Sn の相互拡散により、格子歪が減少し、他の超格子では格子歪が増加していること、成長中の Pb と Sn の相互拡散定数は、 250°C の成長温度から予想される値より3桁程度大きくなっていることがわかった。さらに、この拡散は、結晶表面に入射する輻射の高エネルギー成分を遮断することにより一桁程度減少することが明らかになった。n型 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子 ($L=650 \text{ \AA}$ 、 $M=70$)のサイクロトロン共鳴を測定し、その超格子中の電子が2次元的電気伝導を示していることが確認された。得られたサイクロトロン有効質量は、電子が $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 側に閉じ込められていると仮定して計算した値より約40%重く、電子が PbTe 側に閉じ込められていると考えるとよく説明できた。この測定結果から、 $\text{PbTe} - \text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ 超格子は、 PbTe の伝導帯端より上に $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の伝導帯端を持ち、 $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ の価電子帯端が PbTe の伝導帯端と価電子帯端の間にあるタイプI'の超格子であることが明らかになった。 $\text{PbTe} - \text{SnTe}$ 超格子では、 PbTe の伝導帯中に SnTe の価電子帯端がくるタイプIIの超格子であることが予想された。それを確認するために、周期 $L=133 \text{ \AA}$ 、 162 \AA 、 191 \AA と $\sim 400 \text{ \AA}$ の4種の $\text{PbTe} - \text{SnTe}$ 超格子をHWE法により作製し、そのHall効果を測定した。これらの超格子のHall係数は、電子と正孔の共存により小さな値を示し、その値は磁場強度に大きく依存していた。試料を 350°C でアニールすることにより、Hall係数のアニール時間依存性を測定した結果、周期の小さい超格子ほど速やかなHall係数の増加がみられた。これらは、タイプ

IIの超格子中に、電子と正孔が共存していることにより説明された。PbTe側にBiドナーをドーブした周期400ÅのPbTe-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te超格子と、Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te側にTlアクセプタをドーブした同周期の超格子の光学特性を測定し、観測されたBurstein-Mossシフトを解析した。n型超格子のBurstein-Mossシフトは、 $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度においても非常に小さく、この超格子が、上述のようなタイプI'構造を持つことを示した。さらに、測定されたシフト量から、伝導帯端不連続 ΔE_c が-60meV程度であることが評価された。Sn組成の小さいPbTe-PbSnTe超格子やPbTeSe-PbSnTe超格子は、上述のようなタイプI'超格子であり、この構造による電子と正孔の空間的分離のために効率のよいレーザ発振は期待されない。しかし、PbTe(Se)側へのアクセプタドーブによるバンドベンディングを利用することにより、PbSnTe側への電子と正孔の閉じ込めが可能である。このドーピング構造を持つPbTeSe-PbSnTe超格子を活性層に用いた多量子井戸レーザが作製され、204K、6μmでのレーザ発振が確認された。このレーザの高温での動作と、低温での閾値と発振波長の異常な振る舞いを不純物ドーブによるバンドベンディングの観点から考察した。PbTeSe、PbSnTe共低温では非常に誘電率が大きく、不純物ドーブによるバンドベンディングは小さい。このため、タイプI'構造による電子と正孔の空間的分離が生じ、レーザ発振を起こしにくくなる。高温では、低温に比べ誘電率が小さくなり、バンドベンディングが大きくなるため、電子と正孔が共にPbSnTe側に閉じ込められ、レーザ発振を起こしやすくなる。

HWE法を用いてPbTe(~100Å)とEu(~1原子層)を交互に蒸着することにより、PbTe-EuTe短周期超格子をKCl(100)基板上に作製し、X線回折による構造評価と、赤外透過測定によるエネルギーギャップの評価を行なった。超格子のエネルギーギャップは、EuTe平均組成の小さい領域で、EuTe組成の増加とともに増加し、EuTe組成の大きい領域では、量子サイズ効果により、超格子の周期により決まる一定の値を示した。また、PbTeSeを超格子活性層の井戸層として使い、PbTeSe-EuTe短周期超格子をレーザダイオードのクラッド層と超格子活性層の障壁層として使ったPbEuTeSe多量子井戸レーザを作製し、レーザ発振(175K以下、

4. 6 μm ~ 6. 2 μm) を確認した。

謝辞

本研究を進めるにあたり御指導、御激励下さいました藤安洋教授に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、適切な御意見と御助言を下さいました山田祥二教授、今井哲二教授、野上稔教授、助川徳三教授及び、熊川征司教授に深く感謝致します。

超格子のサイクロトロン共鳴は、大阪大学理学部の邑瀬研究室で測定していただきました。この測定に於いて、終始御助力下さいました同大学の邑瀬和生教授、鷹岡貞夫助手、大学院学生の下村哲氏に感謝致します。光学特性の測定に於きましては、工業短期大学の桑原弘助教授に御助力をいただき、深く感謝致します。また、レーザの作製と測定に於きましては富士通研究所の篠原宏爾博士、江部広治氏に御協力いただき、感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり御協力下さいました電子工学科の石野健英技官、望月孔二氏、青木正樹氏、竹内朗氏、松浦秀治氏はじめ、電子第四講座の皆様と、電子工学科、電子工学研究所の方々に感謝致します。

最後に、本論文の作製において御援助下さいました山口豪助教授、工業短期大学の浅田寿生教授、星野敏春助教授に感謝致します。