報 文

アルカリハライド多層膜における量子井戸励起子の
分光学的研究

江尻 有郷・波田野 彰・中川 和道*

東京大学教養学部基礎科学第一 東京都目黒区駒場 3-8-1 (〒153)

*神戸大学教育学部物理 兵庫県神戸市灘区鶴甲 3-11 (〒657)

(1990 年 12 月 10 日受理)

Optical Spectroscopy of Quantum Well Exciton in Alkali
Halide Multilayer Structures.

Arisato EJIRI, Akira HATANO and Kazumichi NAKAGAWA*

College of Pure and Applied Sciences, University of Tokyo, 3-8-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153.

*Physics Division, Faculty of Education, Kobe University, 3-11 Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe 657.

(Received December 10, 1990)

Fundamental absorption spectra of multilayer structure (MS) of several alkali halides are studied in vacuum ultraviolet. Exciton bands due to the well layer exhibit blue shifts and steeper rises. These characteristic behaviors of the exciton bands are discussed in relation with the quantum well exciton. It is also revealed that interface mixture (IM) in the MS plays an important role in the blue shift. Exciton bands due to the IM layer are recognized to be distinguished from the quantum well exciton. Interface mixture free- and interface mismatch free-single well structure is realized in annealed RbCl-KBr-RbCl, and the quantum well exciton band of this structure indicates a blue shift which is rather close to the quasi-particle model.

1. はじめに

一般にバンドギャップ E_g の異なる二種の物質を交互に重ねてエピタキシャル成長させ、多層膜構造としたとき、その多層膜に垂直方向では、バンド構造が周期的な井戸型ポテンシャルとして作用する。このようなポテンシャル井戸に閉じ込められた電子や正孔、あるいは準粒子の励起子に関する研究は、Esaki & Tsu¹⁾ の研究に端を発し、特に半導体の超格子や量子井戸では、MOCVD や MBE による多層膜作製技術や面精度測定技術等の急速な進展に支えられて、その基礎並びに応用の両面でめざ

ましい発展を遂げている。しかし、絶縁体での多層膜研究は非常に少なく、吸収端が真空紫外域にあるアルカリハライドではほとんど行なわれておらず、技術的にも研究は進んでいない。これは一つには応用への興味が今のところ乏しいということが原因のようである。

筆者らは、純粋に物理学的興味でアルカリハライド多層膜の光学的研究を始めた²⁾。手はじめに KCl と KBr を交互に蒸着し、 E_g 小の KBr 膜 (井戸層) を E_g 大の KCl 膜 (バリア層) ではさんだ多層膜構造の吸収スペクトルを測定したところ、バルクの KBr 励起子吸収バンドが消失して、それより高エネルギー位置に新しい立ち

Fig. 1 The band gap energy E_g of several alkali halides versus the lattice constant a .

上がりが生じ、その吸収端にピーク（スパイク）が現れた³⁾。このスペクトルの急激な変化の原因をさぐるために、物質の組合せ、膜の数、膜厚、熱処理の有無、蒸着速度などの影響を主に吸収スペクトルを測定して調べた。この立ち上がりがかかなり急峻化した吸収端スパイクな井戸層（KBr）励起子に対応し、閉じ込め効果によってバルク励起子バンドより高エネルギー側に移動（ブルーシフト）した量子井戸励起子吸収バンドであるとの説明が試みられた。しかし、観測されたブルーシフトは試料依存性を有し、閉じ込め効果から期待されるより1桁以上大きい場合もあり、結局、この大きなブルーシフトの原因として膜間界面混晶が重要な役割をはたすことが判明した。この界面混晶形成を抑制するには蒸着速度を1 Å/sec 以下にしたり、層ごとに適温で熱処理すると効果があることなども明らかになった。本論文では、その研究の詳細と現時点までに得られたアルカリハライド量子井戸励起子の物理的描像を報告する^{3,4,5)}。

アルカリハライド基礎吸収端の励起子吸収は膜厚150 Å から500 Å 程度の蒸着薄膜の吸収測定^{6,7,8)}や、単結晶表面の反射測定⁹⁾等でよく研究されていて、最初に現れる吸収バンドは、スピントラップ分裂した直接遷移の Γ 点励起子によるとされ、蒸着薄膜試料の吸収バンドがバルク励起子のエネルギー準位を与えることなど、よく知られている。しかし、膜厚100 Å 位から更に薄い薄膜については、その形状や下地物質との関連が重要になってくるが、これらの点は未だ十分にわかっていない。Fig. 1 にいろいろなアルカリハライドのバンドギャップ E_g と格子定数 a の関係を示す。 E_g と a は明らか

に逆相関関係にある。2 物質を選んで多層膜を作る場合、格子定数の差異は界面で結晶学的な不完全整合の原因となり、膜に歪を生じることが予想される。我々は、取扱いの簡単さから、潮解性の弱いものを選び、比較的格子定数の差の少ない組合せとして、KCl-KBr, RbCl-KBr, KBr-KI など、差の大きいものとして、KF-NaBr, KCl-KI などについて、多層膜構造を作製し吸収測定を行った。

アルカリハライドでは金属や半導体のような界面でのキャリアーの移動は起きないと考えられるので、真空レベルを基準にとると、電子親和度 χ の差が界面における伝導帯の底の差異となり、井戸型ポテンシャル壁の高さを決める。すると、 E_g の差から価電子帯の壁の高さも決まる。 χ の値は紫外光電子分光 (UPS) 測定データ¹⁰⁾から得られる。アルカリハライドの励起子は半導体のワニエ励起子に比べて局在性が強く、ボーア半径 a_B は数 Å と小さい。以下、主に KCl-KBr 及び RbCl-KBr の組合せをもつ多層膜の測定結果と解析について述べる。2 章で実験の方法を述べ、3 章で実験結果と議論を展開する。その第1節で初期の段階の実験結果の解析、第2節で量子井戸励起子の理論と実験結果との比較、第3及び第4節では界面混晶に関する研究と考察を行い、第5節で界面混晶フリーの単一構造に関する実験結果を解析する。4 章でまとめを述べ、最後に「補足」として界面混晶によるポテンシャルの変形についての理論的考察を試みる。

2. 実験の方法

多層膜試料は真空蒸着法で二物質を交互にバンドギャップのより大きいアルカリハライド単結晶基板上に蒸着した。基板には主に LiF 単結晶を用いたが、必要に応じて KCl や NaCl 単結晶を用い、空気中でへき開し、蒸着開始前に真空中で約 200°C, 15 分間の熱処理をした。蒸着は2φ程の蒸発口を有するモリブデンツボを用い、真空度 1×10^{-6} Torr の通常高真空中で、水晶振動子モニターを用いて平均1 Å/sec 以下の蒸着速度で行った。蒸着時の基板温度は室温である。蒸着膜の形状及び結晶性に関しては、コロジオン膜上に同様な条件で蒸着した50 Å~200 Å のKBr膜を透過型電子顕微鏡で観察し、50 Å 膜でも二次元膜面内ではバルク性を有する多結晶であることを確かめた。すなわち、電顕写真によると50 Å 膜は大きさが500 Å~800 Å の分布を持った島状を示し、占有率約60%で、100 Å や200 Å 膜では島状が次第に連続平板状に変わり、占有率はそれぞれ約90%, 95%と増大する。また、回折像は各々多結晶リ

Table I The thickness compositions of the two KCl-KBr multilayer structures in Å.⁴⁾

Materials:	KCl	KBr	KCl	KBr	KCl	KBr	KCl	KBr	KCl
A-ML:	150	50	75	50	75	50	100		
B-ML:	200	50	70	50	70	50	70	50	100

ングを示した。アルカリハライドの単結晶や薄膜が下地になっている場合は、コロジョン下地に比べて、蒸着薄膜と下地物質との結合性がよいので占有率はこれらの値よりかなり大きくなることが期待され、また結晶性も一層進むと思われる。多層膜の熱焼鈍処理は、各層の蒸着終了時ごとに下地を 5 分間で $200 \pm 10^\circ\text{C}$ に昇温し 15 分間保った後、45 分間で室温まで徐冷するという方法で行った。以後、多層膜の熱焼鈍は全てこの方法を意味する。

研究の過程で、膜間界面における界面混晶が多層膜励起子の振舞に重大な影響をもつことが判明したので、この影響を調べる試料として、KCl(バリア)-KBr(井戸)や RbCl(バリア)-KBr(井戸)の組合せに対して、1. KBr 100 Å 単層膜、2. KCl (or RbCl) 200 Å 上に KBr 100 Å を蒸着した二層膜構造、3. KBr 100 Å を二つの KCl (or RbCl) 200 Å でサンドイッチした三層膜構造、の三種類の試料セットをシャッター操作で同時蒸着し、層ごとの熱焼鈍有無の組合せなどで幾種類かの試料を LiF 基板上に作製した。また、界面混晶や界面ミスマッチの少ない RbCl-KBr の組合せで井戸幅の小さい単一井戸構造の作製を試みた。この場合、LiF の他、KCl や NaCl 基板を用いた。熱焼鈍の温度に関しては、約 250°C で熱焼鈍した多層膜の吸収スペクトルでは井戸層励起子バンドが消滅し、それより高エネルギー側にブロードな吸収ピークが出現して完全な混晶化¹¹⁾を示したので、 200°C をほぼ適温と考えた。また、蒸着速度を 10 Å/sec 程度の速さにすると、非焼鈍で 100 Å の井戸層の多層膜は、同様に、ほぼ完全な混晶化を示した。従って、蒸着速度は $1 \text{ Å/sec} \sim 0.1 \text{ Å/sec}$ とした。光学的測定は物性研軌道放射物性研究施設の BL-1 と、分子科学研 UVSOR BL-1B 及び -7B¹²⁾の瀬谷-波岡 1 m 真空分光器、および、研究室の 50 cm 変形瀬谷真実分光器¹³⁾を用い、約 5 meV の分解能で室温、80 K、および 20 K で測定した。

3. 結果と議論

3.1 多層膜の吸収スペクトル

Table I に示される焼鈍 (A-ML) 並びに非焼鈍 (B-ML) 多層膜構造に関する 20 K での基礎吸収スペクトル

Fig. 2 Absorption spectra of the annealed KCl-KBr seven layer structure (A-ML) at 20 K (solid line) and of the noannealed KBr single layer structure (broken line).

ルの測定結果について述べる。Fig. 2 に A-ML の吸収スペクトル³⁾を示し、Fig. 3 に A-ML と B-ML の吸収端近傍スペクトルを拡大して示す。また、それぞれに KBr 150 Å の非焼鈍単層膜 (SL1) のスペクトルを比較のために共に示す。SL1 スペクトルの二重項 (6.79 eV と 7.28 eV) は、従来のバルクのデータと良く合うので⁷⁾、スピナー軌道分裂したバルクの KBr Γ 点励起子バンドと見なすことができる。これらの励起子バンドの存在は、LiF 基盤上の蒸着膜がアモルファスではなく、少なくとも多結晶であることを示し、前章に述べたコロジョン膜上の 50-200 Å 蒸着膜の回折測定の結果とよく符合する。したがって、ここで用いられた多層膜の各層は多結晶構造と考えられる。焼鈍 (A-ML) スペクトルでは、バルク励起子バンドが消失し、新しいピーク (以後スパイクと呼ぶ) が、バルク励起子バンドより高エネルギー位置 (6.92 eV) に出現する。A-ML のスペクトルではもう一つの大きいスパイクが 7.42 eV に現われ、これは第一スパイクのスピナー軌道分裂パートナーとみなされる。確かに、両方のスパイクはバルク励起子バンドから同様に 0.13 eV だけブルーシフトしている。また、このシフト量は室温スペクトル (図なし) に見られるブルーシフトと同じになっていて、このシフトが温度に無関係に起きていることが分かる。7.6 eV からの立上り

Fig. 3 Extended absorption spectra of the annealed KCl-KBr seven layer structure (A-ML) and of the nonannealed KCl-KBr nine layer structure (B-ML) at 20 K. Dotted curve is of the KBr single-layer. Pairs of vertical arrows indicate the spin-orbit splitted peaks.

はバルクの KCl の Γ 点励起子によるものである。

Fig. 3 に示された非焼鈍 (B-ML) スペクトルはスパイクの形状が A-ML とかなり異なるが、それぞれバルクの KBr 励起子バンドから 0.28 eV のところに新しいスパイクが現われる。第一と第二スパイクのエネルギー間隔が A-ML, B-ML 共にバルク KBr 励起子のスピナー軌道分裂とほぼ等しいことから、これらのスパイクは KBr 価電子帯からの励起によるとみなしてよいだろう。しかし、これらのスパイクの立ち上がりが従来の帯間閾値の測定値; 光伝導測定より 7.3 eV(RT)¹⁴⁾, 7.6 eV(10 K)¹⁵⁾, 2 光子吸収より 7.4 eV(20 K)¹⁶⁾ と比べてかなり低いエネルギー位置にあることからバルク KBr のバンド間遷移閾値には対応しない。また、Fig. 2 よりこれらのスパイクの立ち上がりは SL1 バルク励起子バンドのそれより急峻で、低エネルギー側のテールがバルク励起子バンドに比べてスパイクでは非常に弱くなる³⁾。

さて、B-ML では A-ML に比べて、スパイクの位置は更に 0.15 eV 程高エネルギーにシフトし、また、バルク KCl 励起子バンドがかなり弱い。この A-ML と B-ML のスペクトル上での相違の主な原因として多層膜膜間の混晶形成が考えられる。KCl と KBr は全率固溶体¹⁷⁾である上に、蒸着膜表面の表面ラフネスの存在で混晶ができやすくなっていると想像される。従って、殊に非焼鈍の B-ML でより強い界面混晶が起きているとい

えよう。従来の KCl-KBr 混晶の吸収スペクトル¹¹⁾から、KCl 濃度が増大すると KBr 励起子バンドは高エネルギー側に動き、50%濃度でブロードなピークになることや、KBr 濃度が増大すると KCl 励起子バンドの強度は急激に減衰すること等が知られている。結局、バルクのスピナー軌道分裂を維持した KBr のスパイクと大きな KCl 励起子ピークが共存するスペクトル (特に A-ML) は多層膜構造を反映したもので、一様な混晶ではどんな混晶比でもこのようなスペクトルを示さないであろう。すなわち、バリア層、界面混晶層、井戸層、界面混晶層、バリア層を繰り返す多層膜構造が予想される。一方、このようなスパイクを、KCl 中の希薄な Br⁻イオンによる局在励起子によるものとする考えは、局在励起子吸収が普通、KCl 励起子バンドに非常に接近した、かなり高いエネルギー位置に現われることから、難点がある¹⁵⁾。A-および B-ML のそれぞれにおいて 2 つのスパイクの間に見られるブロードな山に関しては第 4 節でふれる。

Fig. 4 に、熱焼鈍しない KCl-KBr シリーズ (a) と RbCl-KBr シリーズ (b) の 80 K における吸収スペクトルの一例^{4,5)}を並べて示した。共にカーブ 1~3 は上述の界面混晶検査用試料に対応し、それぞれ、1 は KBr 100 Å 単層膜、2 はバリア層 200 Å 上に KBr 100 Å を重ねた 2 層膜、3 は KBr 100 Å をバリア層 200 Å でサンドイッチした 3 層膜の吸収スペクトルである。カーブ 4 はバリア層 150 Å-井戸層 (KBr) 50 Å の、それぞれ、3.5 と 2.5 periods の多層膜に対する吸収スペクトルである。まず注目すべき事実は、以下に述べるカーブ 1 から 4 までのスペクトルの変化が (a), (b) でほとんど共通に起きていることである。まず、カーブ 1 の KBr 単層膜スペクトル上の二つのピークは KBr バルク励起子のスピナー軌道分裂二重項に対応していると見なせる。これに対して、カーブ 4 の吸収バンドは明らかに異なる様相を示し、高エネルギーにシフトするとともに、立ち上がりはかなり鋭くなっていることがわかる。立ち上がりの急峻化は殊に (b) で顕著である。

次にカーブ 2 と 3 を見る。カーブ 2 は二層構造でバリア層による閉じ込めはないが、ブルーシフトしたブロードな山の立ち上がりが観測された。このカーブ 1 から 2 への変化は純粋に界面混晶による変化とみなせる。すなわち立ち上がりのブルーシフトとピークのブロード化であり、急峻化は見えない。ところが、カーブ 3 は、その立ち上がり位置はカーブ 2 とほとんど変わらないが、一対のスパイクが現われ、形状はカーブ 4 に似て立ち上がりがカーブ 1 や 2 に比べてやはり急峻化し、低エネルギー側のテールが弱い。カーブ 2 から 3 または 4 へのドラ

Fig. 4 Absorption spectra of a noannealed KCl-KBr multilayer series (a) and of a noannealed RbCl-KBr multilayer series (b) at 80 K. curve 1: a single KBr 100 Å layer, 2: a double structure of a KBr 100 Å on a KCl (or RbCl) 200 Å, 3: a triple structure of a KBr 100 Å sandwiched by two KCl (or RbCl) 200 Å, and 4: 3.5 period structure of KCl 150 Å-KBr 50 Å or a 2.5 period structure of RbCl 150 Å-KBr 50 Å. A pair of vertical lines for each curve indicates the spin-orbit splitting.

スチックな変化から、このスパイクがバリア層にはさまれた井戸層 (KBr) の中にある KBr 励起子による吸収バンドであるとみなすことができよう。立ち上がりの急峻化は KBr 層が LiF 基板との界面よりバリア層 (KCl

または RbCl) との界面でミスマッチによる歪が減少することが効いているようであるが、カーブ 2 から 3 への変化にはそれだけでは説明されず、閉じ込め効果も重要な要因と思われる。以上のような事がはじめに述べた通り (a), (b) で共通に見られ、一般性がある振舞いといえる。カーブ 3, 4 のスパイクのカーブ 1 のピークからのシフトは、Fig. 5 に示されるように KCl-KBr でそれぞれ 0.11, 0.15 eV, RbCl-KBr でそれぞれ 0.034, 0.040 eV で、前者の方が 3~4 倍高い。これらのシフトの大きさや立ち上がりの急峻化の原因については後節で更に議論を展開する。

他方、RbCl-KBr シリーズ (b) のカーブ 3, 4 で、7.2 eV 付近に明瞭に現われるブロードな山は、試料によって現われる位置が異り、或る場合はスパイクのすぐ上に存在する。また、KCl-KBr シリーズ (a) のカーブ 3, 4 でこれに相当する構造は第二スパイクの低エネルギー側 7.3 eV 付近に存在するとみなせる。後ほど第 3 節及び第 4 節で、熱焼鈍した RbCl-KBr 試料ではこの山は消滅することから、界面混晶と密接に関係することが示されるであろう。

Fig. 5 The blue shifts of the spikes in the KCl-KBr multilayers and in the RbCl-KBr ones versus the well width obtained from the results shown in Fig. 4.

3.2 量子井戸励起子

z -方向 (膜に垂直な方向) に幅 L で深さ無限大の方型ポテンシャル井戸中に閉じ込められた励起子の運動エネルギーは、量子力学の井戸型ポテンシャルの問題としてよく知られているように飛び飛びのエネルギー固有値、

$$E_n = (1/2m_z)(\hbar\pi/L)^2(n+1)^2 + E_{x,y} \quad (1)$$

で与えられる。ここでは励起子を一個の準粒子 (quasi-particle) とみなし、 m_z は励起子の z -方向有効質量、 n は 0 を含む整数、 $E_{x,y}$ は膜に平行な方向の運動エネルギーである。今、KBr 励起子について、 $L=50 \text{ \AA}$ のときの $E_0(n=0)$ を計算する。 $m_e=m_e+m_h$ とし、共にバルクの有効電子質量 $m_e=0.37 m_0^{19)}$ 、有効正孔質量 $m_h=6.0 m_0^{20)}$ を用いると $E_0=2.4 \times 10^{-3} \text{ eV}$ が得られ

る。伝導帯のポテンシャル壁の高さは KCl-KBr で約 $0.3 \text{ eV}^{21)}$ 、RbCl-KBr で約 $0.4 \text{ eV}^{22)}$ あり、 E_0 より二桁大きいので、井戸の深さは無限大と考えてよいだろう。

さて、前節で述べたスパイクのブルーシフトの値は、(1)式で表された井戸型ポテンシャルに閉じ込められた励起子の運動エネルギーの最初のエネルギー固有値である E_0 に対応することが期待される。しかし、このブルーシフトの観測値は E_0 より一桁以上大きい。したがって、このブルーシフトを励起子の閉じ込め効果のみで説明することは無理である。いま、前節の Fig. 4 でカーブ 2 の振舞いからもわかってきたように、界面混晶が起きていることは確かなので、もし、界面混晶がかなりできて混晶層を形成しているとする、界面のポテンシャル壁は実は方型ではなく、次第に変化していく sin 型に

Fig. 6 Absorption spectra of an annealed KCl-KBr series at 80 K. KCl 1L: a KCl 200 Å (NA) layer, KBr 1L: a KBr 100 Å (A) layer, 2L: a KBr 100 Å (A) on a KCl 200 Å (A) and 3L: KCl 200 Å (A)-KBr 100 Å (A)-KCl 200 Å (A), where A: annealed and NA: no-annealed. The large arrow (left) indicates a blue shift of the well (KBr) exciton band in the 2L curve and another arrow (right) indicates a red shift of the barrier (KCl) exciton band in the 2L curve. This behavior confirms the hypothesis of sinusoidal potential well from which the changes of effective band gaps in the well and the barrier of the square well are expected as illustrated in the inset.

なっていると考えてよい⁴⁾。そうすると、平均した井戸層の底やバリア層の天井はそれぞれ上昇または下降することになる [Fig. 6 挿入図参照]。この有効バンドギャップの変化により、井戸層励起子はブルーシフトし、バリア層励起子はレッドシフトするであろう。従って、このカーブ 2 の立ち上がりのブルーシフトはこのような KBr 層の有効バンドギャップの増大に帰着させることができる。また、同じく Fig. 4 のカーブ 3, 4 のブルーシフトの主要な原因も同様に有効バンドギャップの増大といえるであろう。カーブ 4 のスパイクのカーブ 3 のスパイクからのシフトは、混晶状態が一定ならば近似的に幅 50 Å の井戸層への閉じ込めによる運動エネルギーの変化と見なせる。カーブ 3 と 4 のスパイクのブルーシフトを示す Fig. 5 でみると 3-4 の差は、KCl-KBr では、依然 E_0 より一桁ほど大きい、RbCl-KBr では

same order になっている。井戸幅を減らし層の数を増やしたとき界面混晶の状態は一定とみなせず、その影響は増加することが KCl-KBr の場合には強く起きているのであろう。

Bastard²³⁾ らは半導体の AlGaAs-GaAs-AlGaAs 井戸構造について、励起子波動関数として、その z -方向成分に励起子の電子-正孔間隔 $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ の寄与を考慮にいたれたモデル関数を取り、 L が励起子ボーア半径よりかなり大きい場合の量子井戸励起子の結合エネルギーや波動関数の拡がりについて研究した。その結果によると、励起子半径に比べて一桁大きい幅をもつ井戸層 ($L \approx 10 a_B$) でも波動関数の広がりに関しては 3 割位閉じ込めを受け、結合エネルギーの 7 % 位シフトが起こることが導かれた。これは拡がりの大きいワニエ励起子の場合であるが、KBr の場合も同じ割合のシフトがあるとすると、ブ

Fig. 7 Absorption spectra of an annealed RbCl-KBr series at 80 K. curve 1: a single KBr 100 Å layer, 2: a single RbCl 200 Å layer, 3: a double layer of a KBr 100 Å on a RbCl 200 Å and 4: a triple layer of a KBr 100 Å sandwiched by two RbCl 200 Å layers. The well (KBr) exciton band indicates no blue shift but a red shift slightly. The barrier (RbCl) exciton also indicates no appreciable change in their energy positions. The inset shows profiles of the first peak in the curves 1, 3 and 4. Numerals indicate the full width at the half maximum (FWHM) of each peak.

ルーシフトは $L=40 \text{ \AA}$ で 0.056 eV となる。この値は、励起子を準粒子として扱う式 (1) から得られる値 $3.7 \times 10^{-3} \text{ eV}$ より一桁大きい。この Bastard らの研究は、励起子の拡がりを考慮すれば、ボーア半径に比して一桁広いポテンシャル井戸中でも量子閉じ込め効果は測定可能であることを示しており、(1) 式の準粒子モデルを一方の極限とすれば励起子の拡がりの大きい場合のもう一方の極限と言えよう。波動関数の拡がりの閉じ込め効果は、励起子吸収バンドのシャープ化を引き起こす事が期待される。一方、観測された Fig. 4 のカーブ 1, 2 のスパイクの低エネルギー側テールは結晶構造の乱れや、歪を反映していると思われるが、カーブ 2 に比べて、カーブ 3, 4 のスパイクが示す立ち上がりのシャープ化は波動関数の閉じ込め効果が主に起因しているといえよう。それは、前節でもふれたように、構造の乱れや歪が 2 層膜構造 (カーブ 2) に比べて三層膜構造 (カーブ 3) や多層膜構造 (カーブ 4) で減少するとは考えられないからである。スパイクの高エネルギー側は界面混晶の影響を受けると拡がるため、波動関数の閉じ込め効果のシャープ化は相殺されるであろう。

3.3 熱焼鈍と界面混晶

Fig. 6 に熱焼鈍した KCl-KBr セットの吸収スペクトルを示す。各サンプルにおいて KCl は $200 \text{ \AA}$ 、KBr は $100 \text{ \AA}$ であり、KCl 単層膜 (1L) や、三層膜 (3L) 構造の 3 番目の KCl 膜は非焼鈍である。KBr 単層膜 (1L) の励起子バンドは Fig. 4 に示された非焼鈍のスペクトルと比べて、形状の対称性が良くなり、エネルギー位置は変わらない。次に二層膜 (2L) のスペクトルであるが、この時も対称性のよい KBr 励起子バンドが現れ、非焼鈍のスペクトル Fig. 4(a) カーブ 2 に比べて大きな違いである。またブルーシフトも非常に小さくなって 0.03 eV 程である。3L スペクトルでは低エネルギー側の立上りがやや急峻化しピークの形状は高エネルギー側に広がって更に 0.02 eV 程ブルーシフトしている。2L で KBr 励起子バンドが明瞭なピークになったことは、熱焼鈍した場合界面混晶がかなり減ることを示している。また、このために、ブルーシフトもその大きさがはっきりと検出された訳であるが、このシフトは主に界面混晶によると考えられるので、界面混晶が皆無でないことも同時に示唆している。それは、2L スペクトルの場合でもバリア層と真空とによる閉じ込めが存在することが期待されるが、井戸幅 $100 \text{ \AA}$ の閉じ込め効果は非常に小さいからである。同様に 3L スペクトルで見られるブルーシフトの原因も界面混晶効果が主要なものといえよう。他方

2L スペクトルの KCl 励起子バンドは KCl 1L スペクトルの励起子バンドに比べてかなりのレッドシフトが見られた。結局、この 2L スペクトルは、有効バンドギャップが井戸層吸収端で増大しバリア層吸収端で減少するという、前節で述べた界面混晶に基因する sin 型ポテンシャルの仮定 [Fig. 6 挿入図参照] の要請を明瞭にデモンストレートしている。

熱焼鈍した RbCl-KBr シリーズのスペクトル³⁾を Fig. 7 に示す。ここでは界面混晶の減少傾向は一層顕著に現れる。もう二層膜 (2L) や、井戸幅 $100 \text{ \AA}$ の三層膜 (3L) における KBr 励起子バンドのブルーシフトは示されず、逆にこれらのピークがかすかながら ($\sim 0.005 \text{ eV}$) レッドシフトを示し、さらに半値幅が 2L や 3L スペクトルで減ってシャープになっている。その様子は Fig. 7 の挿入図で KBr 1L および RbCl-KBr 2L と 3L に対する第一ピークの形状及び半値 (FWHM) 幅が示している。このように、ブルーシフトを示さないことから界面混晶はほとんどなくなっているといえる、その上、RbCl と KBr は格子定数の差異が 1 % 以下で界面ミスマッチが小さいと期待されるので、これがシャープ化の主な原因と考えられる。しかし、2L スペクトルから 3L スペクトルになってシャープ化が更に進んでいることはやは

Fig. 8 Profiles of the first excitation band in the spectra shown in Fig. 6 and 7.

1. Annealed KCl-KBr-KCl. 2. Annealed KBr single layer. 3. Annealed RbCl-KBr-RbCl. Numerals indicate the full width at the half maximum (FWHM).

り閉じ込め効果によるものと考えられる。Fig. 8 で、Fig. 6 や Fig. 7 で示されたアニールした KCl-KBr-KCl と RbCl-KBr-RbCl スペクトルの第一吸収ピークの **FWHM** を比べた。後者のシャープ化は際だっているが、100 Å KBr 単層膜のピークに比べてかなりシャープになっていることとレッドシフトしていることを同時に説明するには、逆に、その単層膜ピークが、バルクの真の吸収バンドよりすでにブロード化および小さいブルーシフトを起こしていると考えるのが妥当と言えよう。100 Å KBr 単層膜では LiF 基盤との大きな界面ミスマッチの影響が吸収バンドに顕著に現れ、それがこのブロード化および小さいブルーシフトの主要な原因になっていると思われる^{5,34)}。

3.4 吸収端スパイクと高エネルギーブロードピーク

前節の熱焼鈍 KCl-KBr シリーズや RbCl-KBr シリーズでは非焼鈍に比べて界面混晶がかなり減少していることが明らかになった。その上、殊に熱焼鈍 RbCl-KBr シ

リーズのスペクトル [Fig. 7] が示すもう一つ顕著な特徴は、非焼鈍 RbCl-KBr シリーズ [Fig. 4(b)] のカーブ 3, 4 で吸収端スパイクより高エネルギーの位置にみられたブロードなピークが完全に消滅していることである。従って、このブロードなピークも界面混晶と密接な関係があることが予想される。

Fig. 9(a) 及び (b) に別の KCl-KBr シリーズと RbCl-KBr シリーズに対する吸収端近傍の 80 K 吸収スペクトルを示す。(b) のカーブ 1 は熱焼鈍した RbCl 単層膜: RbCl 1L(A) のスペクトルで、RbCl 励起子バンドの低エネルギー側 7 eV 付近にブロードな肩があるが、これは熱焼鈍により RbCl 膜と基盤 LiF の界面に生じた欠陥によるものと思われるが、今は問題としない。熱焼鈍 RbCl(A) 上に非焼鈍 KBr(NA) を重ねた二層構造 (2L) のスペクトルであるカーブ 2 は明瞭な一対の KBr 励起子スパイク (*a*-pair) が現われ、RbCl 励起子バンドもほぼ強度が保存されていることから界面混晶化の程度は弱いと考えられる。次にカーブ 3 は第 2 層の非焼鈍 (NA

Fig. 9 Absorption spectra of another KCl-KBr (a) and RbCl-KBr (b) multilayer series at 80 K. Thickness of KBr layer is always 100 Å and that of KCl or RbCl layer is always 200 Å. 2L means a KBr layer on a KCl or RbCl layer and 3L means a KBr layer sandwiched by two KCl or RbCl layers. A: annealed, NA: noannealed, and (A-NA): a noannealed KBr layer on an annealed barrier layer.

KBr 膜上に第 3 層の非焼鈍 RbCl 膜が重畳された RbCl-(A)-KBr(NA)-RbCl(NA) 構造である。スパイクのすぐ高エネルギー側に現われた大きなブロードピーク **b** は、それぞれ非焼鈍の第 2 層と第 3 層の間に形成された界面混晶層による励起子吸収バンドであるとするコンシステントに説明がつく。この様に RbCl-KBr の場合でも、Fig. 4(b) と同様に、非焼鈍の膜上に次の膜を蒸着したとき、その界面で混晶を起こしやすいことがわかる。

一方、Fig. 9(a) の KCl-KBr の場合では、カーブ **2** は焼鈍した KCl 膜上に KBr を蒸着した一つのケースであるが、スパイクは弱まって、ステップ (**a-pair**) となり、その直上に大きなブロードピーク (**b-pair**) が現われ、また KCl 励起子バンドも弱い。第一層 KCl を熱焼鈍したにもかかわらず第二層 KBr との間に界面混晶がある程度形成され、**b-pair** がその吸収に対応していると解釈できる。これは、KCl と KBr が大変混晶しやすいこと、また混晶形成に関しては熱焼鈍のみならず蒸着速度などの蒸着条件が非常に重要であることなどを示している。しかし、それでも更に第三層 KCl を蒸着して KCl-KBr-KCl 構造 (**3L**) になるとスパイク **a-pair** が現われ KCl のピークも大きくなるのは Fig. 4(a) の場合とよく似ている。このカーブ **3** では、界面混晶の吸収は第 2 スパイクの低エネルギー側にあるブロードなテールがそれにあたると考えられる。これは Fig. 3 の Annealed スペクトルや Fig. 4(a) のカーブ **3** の場合にもあてはまることである。以上の結果及び議論から焼鈍、非焼鈍を問わず多層膜のスペクトルで観測された吸収端スパイクは井戸層内の KBr 励起子に帰着され、また、その高エネルギー側のブロードピークは界面混晶層の励起子吸収によると結論することができる。Fig. 3 の Annealed スペクトルに見られるスパイク近傍の微細な構造は 80 K の測定では再現されず、その原因は現時点では何とも言えない。

3.5 界面混晶フリーの単一井戸構造

3.3 及び 4 節の議論で RbCl-KBr 多層膜において熱焼鈍温度や蒸着速度をコントロールすれば界面混晶や界面ミスマッチのない量子井戸構造の実現が可能であることが示された²⁾。そして、最近、界面混晶フリーの単一井戸構造 RbCl-KBr-RbCl の作製に成功し、純粋に量子閉じ込め効果によると思われるブルーシフトが観測された^{24,25)}。その結果を Fig. 10 に示す。基盤とバリア層とのミスマッチを小さくするため、基盤を NaCl 単結晶とし、2 章で述べられたような蒸着速度並びにアニール温度の条件で作製された井戸厚 30 Å 及び 50 Å の単一井

Fig. 10 First exciton band of the KBr well: **3L**; single well structures RbCl-KBr-RbCl with KBr 50 Å and with KBr 30 Å, and **1L**; a single KBr 100 Å layer on a KCl substrate.

戸構造 RbCl-KBr-RbCl に関する第一励起子バンドと、KCl 単結晶上の KBr 単層膜 (100 Å) の第一励起子バンドを比較している。単一井戸構造のバンドは、単層膜バンドから前者が 0.026 eV、後者が 0.010 eV のブルーシフトを示している。半値幅は、それぞれ 60 meV, 70 meV で 30 Å バンドが 50 Å バンドより狭く、共に単層膜の 90 meV に比べてはかなりシャープになっていて、層間の界面ミスマッチが非常に小さくなっていることが想像される。KBr 50 Å のカーブには高エネルギー側にブロードで小さい山が現れる。これは混晶層によるものと思われるが、KBr 30 Å のカーブにはそのようなブロードな山は現れず、この場合はほぼ界面混晶フリーの単一井戸構造になっているといえよう。30 Å 井戸層の両側から、それぞれ励起子半径 (4.2 Å) を、その Dead layer として差し引くと残りは約 20 Å となる。L=20 Å に閉じ込められた励起子の運動エネルギーの計算値は 0.015 eV で、観測値 0.026 eV にかなり近い値になる。また、KBr 50 Å の場合も界面混晶のブルーシフトへの影響は、観測されたブルーシフトが 10 meV と小さいことから、かなり小さいものと思われる。これらのブルーシフトは、いずれも Bastard らのモデルより一桁小さく、(1) 式で与えられる有効質量近似の準粒子モデルにかなり近い値を示しているとみなせる。

4. ま と め

井戸層 30 Å–100 Å のアルカリハライド多層膜の井戸層吸収端及びバリア層励起子を含む吸収スペクトルを、熱焼鈍の有無やいろいろの層数の場合について主に KCl-KBr, RbCl-KBr シリーズについて分光学的に示した結果、多層膜吸収スペクトルの吸収端に現われるスパイクは井戸層に閉じ込められた KBr 励起子による吸収であることが判明した。スパイクの立ち上がりは急峻化し、ブルーシフトを示した。多くの場合ブルーシフトは量子閉じ込め効果により期待されるよりもかなり大きい値を示し、その原因として界面混晶が考えられた。アルカリハライド多層膜構造では、層間界面に混晶層が形成されやすく、界面混晶が形成されると井戸層の有効バンドギャップの増大が起こり、量子井戸励起子のブルーシフトを増大させる。更に、界面混晶層に由来する励起子吸収バンドも井戸層励起子バンドやバリア層励起子バンドから区別して同定された。

他方、立ち上がりの急峻化には、多層膜化による界面マッチング改善が歪を減少させる効果と同時に、波動関数の拡がりの量子閉じ込め効果の寄与も確認された。各層ごとの適温での熱処理や遅い蒸着速度が界面混晶を減らすということや薄い単層膜では基盤とのミスマッチが吸収バンドの幅の拡がりやブルーシフトを起こすことなどもわかり、RbCl-KBr 多層膜で界面混晶や界面ミスマッチのない量子井戸構造が実現された。この様にして、井戸幅の小さい界面混晶のない単一井戸構造 RbCl-KBr-RbCl で純粋に量子閉じ込め効果のみによるブルーシフトの観測に成功した。以上のように今までに調べられたアルカリハライド量子井戸励起子はボーア半径に比べてだいぶ大きい界面混晶で狭まった井戸層に閉じ込めを反けた励起子という描像でとらえられ、界面混晶フリーの場合に有効質量近似の準粒子モデルで近似的に記述できることが確認された。

その他のアルカリハライドの組合せでは、KI を井戸層とする場合は、潮解性のためか KI の第一励起子バンドが 2 枚に割れるので¹²⁾ in situ の測定が望まれる。また NaBr を井戸層とする場合では、混晶の影響が強く、量子井戸励起子バンドの測定は成功していない。作製条件の一層の適切化が必要である。膜状、膜間界面、膜表面などのキャラクタリゼーションによってこれらの組合せについても蒸着速度、熱焼鈍温度等の最適値をきめ、より定量的な認識を得るための研究を継続している。

謝 辞

この研究を進めるにあたって、物性研 SOR 施設及び分子研 UVSOR 施設のスタッフメンバーに大変お世話になった。ここに深く感謝する。なお、本研究は文部省科研費「一般研究 B」(1988, 1989) 並びに「一般研究 C」(1990) にサポートされている。

補足：放物線ポテンシャルモデル

sin 型ポテンシャルの井戸層基底状態が方型に比べて上昇するという古典的な描像を、量子論的に理解するために簡単な調和振動子の放物型ポテンシャル $V(x) = (1/2)kx^2$ を導入して考察を試みた⁴⁾。放物型ポテンシャルに対するシュレーディンガー方程式のエネルギー固有値はよく知られているように

$$H = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2)$$

で与えられ、このポテンシャル内に閉じ込められた準粒子の運動エネルギーは飛び飛びの値を持つ。Fig. 11 に示されるように、井戸底の中心を原点とし、井戸壁 ($x = \pm L/2$) で半分の深さになるとすると、 $V(0) = 0$, $V(\pm L/2) = (1/2)V_0$ であるから $k = 4V_0/L^2$ が得られる。いま、(1) 式より、十分深い方型井戸で最低 ($n=0$) の運動エネルギー $E_0 = (1/2)m_z(\hbar\pi/L)^2$ は井戸の基底状態とみなせる。一方、放物型ポテンシャルにおいて、(2) 式より振動子の零振動 ($n=0$) エネルギー $H_0 = (1/2)\hbar\omega$ も、十分深い放物線井戸 ($V_0 \gg H_0$) で、その基底状態を与えることとみなせる。 E_0 と H_0 を比べてみるために、 $\omega = \sqrt{k/m_z}$ を用いて H_0 の右辺を書き換えると $H_0 = (\hbar/L)\sqrt{V_0/m_z}$ となり、 H_0 は V_0 依存性をもっている。さらに E_0 を用いて書き換えると $H_0 = (\sqrt{2}V_0E_0/\pi)$ となる。ここで、井戸の深さとして $V_0 = E_1 = 4E_0$ (E at $n=1$) をとって

Fig. 11 A parabolical potential shape assumed as a simple of the sinusoidal well.

ると $H_0 = (\sqrt{8/\pi})E_0 \sim E_0$ となる。従って、これより V_0 が深いと、 $V_0 > 4E_0$ として $H_0 > E_0$ となり、調和振動子型井戸の励起子は方型井戸の励起子よりエネルギーが高くなりブルーシフトになる。これを、今の実際の井戸構造に対応させれば、井戸は E_1 に比べて十分深いので界面混晶によるブルーシフトが説明される。しかし、もし V_0 が $4E_0$ より浅いと $H_0 < E_0$ となりレッドシフトになる。これは一つのモデルであるが、井戸が浅いときは波動関数が境界で0にならず、そのしみ出し効果が効いてきてレッドシフトもあり得るということで、興味深いことである。

References

- 1) L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. & Div. **14**, 61 (1970).
- 2) A. Ejiri, K. Nakagawa, T. Tamegai, Y. Nogami and K. Kubo: Act. Rep. of SRL-ISSP (The University of Tokyo) 25 (1986).
- 3) A. Ejiri and K. Nakagawa: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2669 (1989).
- 4) A. Ejiri, K. Nakagawa and A. Hatano: Physica Scripta **41**, 95 (1990).
- 5) A. Ejiri and K. Nakagawa: Solid State Commun. **73**, 849 (1990).
- 6) J. E. Eby, K. J. Teegarden and D. S. Dutton: Phys. Rev. **116**, 1099 (1959).
- 7) K. Teegarden and G. Baldini: Phys. Rev. **155**, 896 (1967).
- 8) A. Ejiri: Sci. of Light (Tokyo) **26**, 1 (1977).
- 9) T. Tomiki, T. Miyata and H. Tsukamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 495 (1973).
- 10) R. T. Poole, J. G. Jenkin, J. Liesegang and R. C. G. Leckey: Phys. Rev. **B11**, 5179 (1975).
- 11) T. Murata: J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 1632 (1968).
- 12) A. Ejiri and K. Nakagawa: Act. Rep. of Mol. Sci. Lab. (Okazaki) 42 (1988).
- 13) A. Ejiri and O. Sueoka: Nucl. Instrum. methods. Phys. Res. **246**, 282 (1986).
- 14) G. Kuwabara and A. Aoyagi: J. Phys. Chem. Solid. **22**, 333 (1961).
- 15) G. R. Huggett and K. Teegarden: Phys. Rev. **141**, 797 (1966).
- 16) D. Frohlich and B. Staginnus: Phys. Rev. Lett. **19**, 496 (1967).
- 17) H. Mahr: Phys. Rev. **122**, 1464 (1961).
- 18) K. Kobayashi and T. Tomiki: J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1417 (1961).
- 19) J. W. Hodoy: J. Phys. **C4**, L8 (1971).
- 20) H. Overhof: Phys. Stat. Sol. **43**, 575 (1971).
- 21) T. Sasaki, Y. Iguchi, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima and T. Oya: J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 580 (1971), *ibid.*, **30**, 581 (1971).
- 22) Y. Iguchi, T. Sasaki, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, K. Kojima and T. Oya: Phys. Rev. Lett. **26**, 82 (1971). T. Timusk and W. Martienssen: Phys. Rev. **128**, 1956 (1962).
- 23) G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang and L. Esaki: Phys. Rev. **B26**, 1974 (1982).
- 24) 江尻, 波田野, 中川: 1990年春物理学会
- 25) A. Ejiri, A. Hatano and K. Nakagawa: 4th Asia-Pacific conference (1990, Seoul) *World Scientific*, in press.