半導体超格子の精密構造制御と光物性

Precise Control of Structures of Semiconductor Superlattices and Related Optical Properties

中山 正昭*

Masaaki NAKAYAMA

Key Words: Semiconductor Superlattice, Monolayer Control, Optical Properties, Molecular Beam Epitaxy, Mini-Brillouin Zone, Folded Phonon Mode, Miniband Structure, Raman Scattering, Photoreflectance

1. 緒言

半導体超格子 (semiconductor superlattice) とは、異なる種類の半導体超薄膜の周期積層構造の総称であり、1970 年に当時 IBM 社の江崎玲於奈博士と R.Tsu 博士によって提案されて以来¹⁾、電子・正孔波動関数に対する量子効果による物性制御と新奇な機能が注目され、半導体物理学・工学の先端を切り拓いてきた物質系である^{2,3)}。また、ナノテクノロジーの嚆矢の一つとして、その概念は半導体だけでなく物質科学全般に広く浸透している。

超格子の物性と機能において、最も重要な概念がミニブリルアンゾーン (mini-Brillouin zone) の形成である。A/B 超格子では、A 層の層厚を d_A 、B 層の層厚を d_B とすると、積層方向 (z 方向と定義する) にナノメートルオーダーの人工的周期 ($D = d_A + d_B$) が生じる。この超格子周期は、バルク結晶の格子定数 ($a_0: 0.4 \sim 0.7$ nm 程度) よりも長いために、積層方向のブリルアンゾーンの領域 ($-\pi/D \leq k_z \leq \pi/D$) は、バルク結晶よりも顕著に小さいものとなり、これをミニブリルアンゾーンと呼ぶ。ミニブリルアンゾーンの形成によって、電子・正孔やフォノンのエネルギー分散関係が折り返されてバルク結晶とは全く異なったものとなり、超格子特有の物性と機能性が生じる。したがって、結晶成長プロセスにおいて、層厚の制御が不十分であれば、ミニブリルアンゾーンは乱れたものとなり、物性と機能性の発現が不十分なものとなる。

超格子の結晶成長に関しては、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy: MBE) 法と有機金属気相エピタキシー (metal-organic vapor phase epitaxy: MOVPE) 法が 1970 年代から用いられてきた。MBE 法と MOVPE 法は、ともに高度な結晶成長法であるが、精密層厚制御という観点において当初は不十分なものであった。ここで、精密層厚制御とは、結晶構造の最小単位である「モノレイヤー」

(monolayer: ML)、具体的には、GaAs 結晶の場合は主軸方向の As-Ga-As スタッキングの間隔 ($a_0/2 = 0.283$ nm) を単位として「デジタル制御」することを意味する。精密層厚制御が出来なかった最大の理由は、結晶成長過程を ML 単位でリアルタイムにモニターする手法がなかったためである。

本稿では、まず、筆者らが世界に先駆けて開発した MBE 法による半導体超格子の ML 制御技術について述べる。そして、ミニブリルアンゾーン形成が最もドラマティックに発現する超格子の折り返しフォノンモード (folded phonon mode) とミニバンド構造 (miniband structure) について、ML 制御された試料を対象とした筆者らの光物性研究の成果について解説する。

2. MBE 法によるモノレイヤー制御

一般的な MBE 装置には、試料の表面構造を観察するために反射型高速電子線回折 (reflection high energy electron diffraction: RHEED) 装置が備え付けられている。Fig. 1(a) は、MBE 法による GaAs 結晶成長中に観測される典型的な RHEED パターンを示している。表面に 3 次元的な凹凸がある場合はラウエ斑点となるが、2 次元平坦表面では、図のように棒状の回折パターン (ストリークパターン: streak pattern) が観測される。MBE 成長の場合、緩衝層の成長段階でこのストリークパターン、即ち、表面の 2 次元平坦性を確認して、超格子の結晶成長をスタートする。これが、常識的な RHEED の利用法であった。

1983 年に、Neave らは、表面科学の観点から MBE 成長中に生じる RHEED 強度の振動パターンが、2 次元的 layer-by-layer 成長を反映していると解釈した⁴⁾。筆者らは、その研究成果を積極的に MBE 成長プロセスに応用することを考案し (Neave らは MBE 成長への応用には全く言及していない)、1984 年に、極限層厚である 1 ML の $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$

* 大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻 (558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Department of Physical Electronics and Informatics, Graduate School of Engineering, Osaka City University (3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, Osaka, 558-8585 Japan)

Fig. 1 (a) Typical RHEED pattern in the MBE growth of GaAs. (b) Oscillation pattern of the RHEED intensity in the MBE growth of GaAs.

超格子の結晶成長に初めて成功した⁵⁾。Fig. 1(b)は、GaAs結晶のMBE成長中に観測されるRHEED強度の振動パターンを示している。Gaセルのシャッターを開くと同時に、強度振動が生じる。尚、GaAs系のMBE成長の場合は、Asフラックスは絶えず照射している。観測される振動パターンの1周期がGaAsの1 MLの成長時間に対応する。したがって、RHEED強度の振動パターンに同期してセルのシャッターの開閉を制御すれば、ML単位での精密層厚制御が可能となる。このことは気づけば簡単なことであり、正に「コロブスの卵」的発想と言える。RHEED強度の時間的減衰は、2次元表面の乱れによるものであるが、成長中断を行うと、表面原子のマイグレーションにより平坦性が回復し、それを反映してRHEED強度も回復する。したがって、例えば $(\text{GaAs})_m/(\text{AlAs})_n$ 超格子を結晶成長する場合は、GaAs層を m ML成長した後、成長を中断して(5～10秒)良好な2次元表面状態を形成し、AlAs層を n ML成長して再び成長中断を行う。このプロセスの繰り返しによって、ML制御超格子の結晶成長を行うことができる。

Fig. 2は、 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ 超格子の $[00L]$ 方向のX線回折パターンを示している⁵⁾。閃亜鉛構造の本来の回折である $L=2$ を中心として、 $L=1$ と $L=3$ に超格子特有の回

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of a $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ superlattice along the $[00L]$ direction.

折(衛星反射と呼ばれる)が明確に現れている。 $L=1$ と $L=3$ の回折は、バルク結晶では禁制であるが、 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ 超格子ではバルク結晶の2倍(2 ML)の人工的周期性が $[00L]$ 方向に形成されるために観測される。このようにして、極限層厚である $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ 超格子が作製できていることが厳密に証明された。ML制御された超格子のX線構造解析に関しては、文献6)に詳細を報告している。筆者らの研究成果の報告の後、上記のRHEED強度振動を利用したML層厚制御は広く普及し、超格子や量子井戸構造の研究が大きく進展する一因となった。

本章の最後に、RHEED強度振動の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ などの混晶への応用について述べる。混晶は、エレクトロニクス材料として広く用いられているが、混晶の物性を決定する混晶比の評価に困難さがあった。しかし、以下で述べる方法により、結晶成長中に混晶比を評価、もしくは、制御することが可能となった。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を例にすると、まず、GaAsの1 MLの成長時間(T_{GaAs})をRHEED強度振動から求める。次に、GaセルとAlセルの両方のシャッターをオープンして、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の成長時間(T_{AlGaAs})を同じくRHEED強度振動から測定する。混晶比 x は、上記の成長時間から、

$$x = (1/T_{\text{AlGaAs}} - 1/T_{\text{GaAs}})/(1/T_{\text{AlGaAs}}) \quad (1)$$

と求まり、結晶成長中にリアルタイムで混晶比が評価できる。このことも、RHEED強度振動の結晶成長プロセスへの応用として大きな意義がある。

3. モノレイヤー制御超格子における折り返しフォノンモード

超格子におけるミニブリルアンゾーン形成は、フォノンモードを劇的に変化させる。Fig. 3は、 (001) 面 $(\text{GaAs})_4/(\text{AlAs})_4$ 超格子の縦型フォノン分散関係(実線)の計算結果を示している⁷⁾。破線は、GaAsとAlAsのバルク結晶のフォノン分散関係を示している。 $(\text{GaAs})_4/(\text{AlAs})_4$ 超格子の場合、積層方向(z 方向)に8 MLの長周期性があるために、ミニ

Fig. 3 Calculated dispersion relations of the LA and LO phonons in a $(\text{GaAs})_4/(\text{AlAs})_4$ superlattice and bulk crystals of GaAs and AlAs.

ブリルアンゾーン端 ($q_z = \pi/D$) はバルク結晶のブリルアンゾーンの $1/8$ の位置に形成され、フォノン分散が折り返される。この折り返し効果 (zone-folding effect) によって、超格子特有の新たなフォノンモードが生成される。 $(\text{GaAs})_4/(\text{AlAs})_4$ 超格子には、積層方向に $8 \times 2 = 16$ のフォノンモード自由度があり、その内の 8 モードが縦音響 (longitudinal acoustic: LA) フォノンに、残りの 8 モードが (longitudinal optical: LO) フォノンに分配される。超格子の LA フォノン分散関係は、GaAs と AlAs のバルク結晶の分散関係を平均化したものを、ミニブリルアンゾーンにおいて単純に折り返した状態である。これを、折り返し LA フォノンモード (folded LA-phonon mode) と呼ぶ。この現象は、2つの LA フォノン分散の振動数領域が重なっているためである。一方、LO フォノン分散関係は、LA フォノンとは大きく異なっており、量子井戸構造の量子化電子・正孔状態に類似している。LO フォノンの場合、GaAs と AlAs の振動数領域が重なっていないために、それぞれの LO フォノンは自己主張し、GaAs 型 LO フォノンモードと AlAs 型 LO フォノンモードが形成される。GaAs 型 LO フォノンモードは GaAs 層に、AlAs 型 LO フォノンモードは AlAs 層に強く閉じ込められた状態となっている。このような LO フォノンモードを、閉じ込め LO フォノンモード (confined LO-phonon mode) と呼ぶ。このように、超格子にはフォノンの制御という観点においても興味深い。本稿では、ラマン散乱分光法 (Raman scattering spectroscopy) による折り返し LA フォノンモードに関する研究成果に焦点を絞って解説する⁸⁾。

ここで、フォノンラマン散乱を解釈するための、ラマン散乱選択則について概略的に述べる。入射光の偏光ベクトルを $\mathbf{e}_i$ 、散乱光の偏光ベクトルを $\mathbf{e}_s$ 、ラマンテンソルを $[R]$

Fig. 4 Raman spectra of a $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_{10}$ superlattice in the frequency range of the acoustic phonon in (a) $z(x, x)\bar{z}$ and (b) $z(x, y)\bar{z}$ configurations at room temperature.

とすると、ラマン散乱は、次式の条件で許容となる⁹⁾。

$$\mathbf{e}_i [R] \mathbf{e}_s \neq 0 \quad (2)$$

GaAs などの閃亜鉛鉱構造 (点群: T_d) の半導体によって構成された超格子は、積層方向の超周期性のために正方晶系の点群 D_{2d} の対称性となる。点群 D_{2d} のラマンテンソルは、以下のように表される⁹⁾。

$$\begin{array}{cccc} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ A_1 & B_2(z) & E(x) & E(y) \end{array} \quad (3)$$

括弧中の x, y, z は、フォノンの分極方向を示している。(001) 面基板上に結晶成長された超格子の場合、後方散乱配置では、波数ベクトル選択則から、観測されるフォノンの波数ベクトル方向 (伝播方向) は、 $\mathbf{q}/z = [001]$ であり、縦 (A_1 と B_2) モードは $[001]$ 方向に振動し、横 (E) モードは $[100]$ と $[010]$ 方向に振動する。各フォノンモードの偏光選択則は、式 (2) に基づく計算から、 A_1 モードが $z(x, x)\bar{z}$ もしくは $z(y, y)\bar{z}$ 、 B_2 モードが $z(x, y)\bar{z}$ もしくは $z(y, x)\bar{z}$ で観測され、 E モードは禁制となる。尚、上記の観測条件の表記は、入射光方向 (入射光の偏光方向、散乱光の偏光方向) 散乱光方向を意味している。

折り返し LA フォノンモードの最初の観測結果は、1980 年に Colvard らによって報告された¹⁰⁾。筆者らは、ML 制御された $(\text{GaAs})_m/(\text{AlAs})_m$ 超格子を試料として、超格子のフォノンモードの全貌を明らかにした⁸⁾。Fig. 4 は、(001) 面 $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_{10}$ 超格子における室温での音響フォノン

Fig. 5 Observed frequencies of the folded LA phonon modes (solid circles) and calculated dispersion relations (solid lines) with use of Eq. (4) in the (GaAs)₁₀/(AlAs)₁₀ superlattice.

振動数領域のラマン散乱スペクトル（後方散乱配置）を示している⁸⁾。30、60、90 cm⁻¹ 近傍のダブルットバンドが、LA フォノンの1次、2次、3次の折り返しモードによるラマン散乱である。全ての折り返しモードは、 $z(x, x)z$ 配置で観測されており、上で述べたラマン散乱選択則から A₁ 対称性であることが分かる。この様な折り返しモードのラマン散乱は、層厚が2 ML (0.565 nm) という極薄膜 (GaAs)₂/(AlAs)₂ 超格子においても明確に観測されることを実証している¹¹⁾。

音響フォノン折り返しモードを解析するモデルとして、連続弾性体モデル (elastic continuum model) がある。この場合、物質中の音速を v 、フォノン波数ベクトルを q とすると、分散関係を $\omega = vq$ で近似する。超格子を2種類の弾性体からなる周期積層構造と仮定し、音波の伝播に関する波動方程式を解くと、LA フォノン分散関係は、次式によって与えられる^{8, 10, 12)}。

$$\cos(q_z D) = \cos\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right) \cos\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{v_2 \rho_2}{v_1 \rho_1} + \frac{v_1 \rho_1}{v_2 \rho_2} \right) \sin\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right) \sin\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) \quad (4)$$

ここで、 d_i が層厚、 $D (= d_1 + d_2)$ が周期、 ρ_i が密度を意味している。**Fig. 5** は、式 (4) に基づいて計算した (GaAs)₁₀/(AlAs)₁₀ 超格子の [001] 方向 LA フォノン分散関係と、**Fig. 4** のラマン散乱スペクトルから得られた LA フォノン折り返しモードの振動数を示している⁸⁾。 $q_{\max}$ は超格子のミニブリルアンゾーン端の波数ベクトル (π/D , $D = 20$ ML = 5.65 nm) を意味しており、バルク結晶のブリルアンゾーンの

Fig. 6 Observed frequencies of the folded LA phonon modes and the calculated frequencies with use of Eq. (4) as a function of ML thickness in (GaAs)_m/(AlAs)_m superlattices.

1/20 に相当する。後方散乱配置における測定では、ラマン散乱に寄与するフォノンの波数ベクトルの大きさは、波数ベクトル選択則から次式で定義される。

$$q_z = 4\pi n / \lambda_i \quad (5)$$

ここで、 n は超格子の屈折率 ($n = (n_1 d_1 + n_2 d_2) / (d_1 + d_2)$: 層厚平均)、 λ_i は入射光波長である。バルク結晶では、 $q_z \approx 0$ と近似できるが、超格子の場合、ミニブリルアンゾーンの波数領域が小さいために q_z を無視することができない。超格子の屈折率として、 $\lambda_i = 514.5$ nm における GaAs と AlAs バルク結晶の屈折率 (4.22 と 3.31) の上記層厚平均を採用すると、 $q_z / q_{\max} = 0.165$ という値が得られる。**Fig. 5** から明らかに、連続弾性体モデルに基づく計算結果は、フィッティングパラメータを全く用いずに実験結果を非常に良く説明している。ここに、ML 制御の大きな意味があり、極めて精密に超格子のフォノン物性を明らかにすることができる。

Fig. 6 は、(GaAs)_m/(AlAs)_m 超格子の [001] 方向 LA フォノン折り返しモード振動数の層厚依存性の実験結果 (黒丸) と式 (4) による計算結果 (実線) を示している⁸⁾。2 ~ 12 ML の層厚において、実験結果は計算結果と完全に一致している。このことは、層厚が2 ML という極薄膜超格子まで、連続弾性体モデルが適用できることを示している。連続弾性体モデルは、超格子の構成物質の音速と密度が既知であるならば、どのような超格子系に対しても適用できるために、折り返し LA フォノンモードに関する解析の基準モデルとなった。

超格子のフォノンに関する研究の近年の進展として、コヒーレントフォノンを挙げるができる。コヒーレントフォノンとは、フォノンの振動周期よりも短いレーザーパルス（通常は 50 ～ 100 fs 程度）で励起することにより生成された位相の揃ったフォノン（時間と空間の両方において）に相当する。折り返しコヒーレント LA フォノンモードは、1994 年に、時間分解ポンプ・プローブ分光法 (time-resolved pump-probe spectroscopy) を用いて初めて観測され¹³⁾、フォノンダイナミクスの観点から盛んに研究が行われた。また、LO フォノンは、本来がテラヘルツ振動数領域であるために (GaAs の場合、8.8 THz)、テラヘルツ電磁波発生源として注目されていたが、バルク結晶では極めて微弱な電磁波しか発生できなかった。その最大の理由は、バルク結晶の場合、コヒーレント LO フォノンによる動的な双極子モーメントが並進対称性によって打ち消されるためである。言い換えれば、並進対称性が破れている表面領域しか電磁波を放射できない。一方、超格子や多重量子井戸構造での閉じ込め LO フォノンモードの場合、各ヘテロ界面で対称性が破れている。筆者らはこのことに着目し、閉じ込めコヒーレント LO フォノンモードから高強度の単色性テラヘルツ電磁波が発生することを明らかにし、その増強機構に関する研究を展開している¹⁴⁻¹⁷⁾。

4. モノレイヤー制御超格子におけるミニバンド構造

超格子におけるミニブリアンゾーンにおいて、電子・正孔量子化状態のミニバンドが形成される。A/B 超格子 (A が量子井戸層、B が障壁層) のミニバンド構造は、有効質量近似 (effective mass approximation) に基づくと次式で与えられる¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} \cos(k_z D) &= \cos(k_A d_A) \cosh(k_B d_B) \\ &+ 1/2 \left(\frac{m_A^* k_B}{m_B^* k_A} - \frac{m_B^* k_A}{m_A^* k_B} \right) \sin(k_A d_A) \sinh(k_B d_B) \\ k_A &= \sqrt{2m_A^* E / \hbar}, \quad k_B = \sqrt{2m_B^* (V - E) / \hbar} \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) において、量子力学の教科書に記述されている一般的な Kronig-Penney 型方程式と異なるところは、A 層と B 層の有効質量の違いを、有効質量補正として取り込んでいることである。Fig. 7 は、(GaAs)₁₀/(AlAs)₁ 超格子における電子、重い正孔、及び、軽い正孔のミニバンド構造の式 (6) に基づく計算結果を示している。AlAs 層厚が極限層厚である 1 ML においても、計算結果は明確にミニバンド構造が形成されることを示している。問題は、これを実際に検証できるかどうかということである。

電子・正孔ミニバンド状態間の光学遷移は、Fig. 7 から分かるように、積層方向の波数ベクトル $k_z = 0$ (Γ 点) と $k_z = \pi/D$ (ミニブリランゾーン端、 π 点) の 2 種類の状態

Fig. 7 Calculated miniband dispersion relations of the electron, heavy hole, and light hole in a (GaAs)₁₀/(AlAs)₁ superlattice with use of Eq. (6).

密度特異点を有している。したがって、 Γ 点と π 点の光学遷移を測定できれば、ミニバンド構造 (ミニバンド幅) を実験的に決定することができる。しかしながら、一般的な発光励起分光法や光吸収分光法では、連続状態遷移のバックグラウンドがスペクトルに重畳するために、 π 点の光学遷移を検出することが困難である。筆者らは、光変調反射分光法 (photoreflectance spectroscopy) と電場変調反射分光法 (electroreflectance spectroscopy) を駆使して、超格子のミニバンド構造に関する研究を行った¹⁹⁻²¹⁾。変調分光法とは、試料に外場 (電場、圧力など) の周期的振動を加えて、その振動に同期する反射率や透過率の変調成分を検出する分光法であり、状態密度特異点の光学遷移に対して極めて敏感である。言い換えれば、状態密度特異点での光学遷移以外の信号はベースラインレベルとなる。光変調反射分光法は、半導体表面でのフェルミ準位ピンギングによる表面ポテンシャルを光励起キャリアで変調する分光法であり²²⁾、原理的には電場変調反射分光法に属する。

Fig. 8 は、77 K における (GaAs)₁₀/(AlAs)_m 超格子 ($m = 1, 2, 4$ ML) の光変調反射スペクトルを示している²¹⁾。光学遷移を示す 11H (11L) という表記は、 $n = 1$ 電子と $n = 1$ 重い正孔 (軽い正孔) ミニバンド間遷移を、括弧中の Γ と π は、上記の Γ 点と π 点での遷移を意味している。光変調反射信号から遷移エネルギーを求めるためには、信号形状解析を行わなくてはならない。Aspnes は、電場変調反射機構に基づいて下記の解析関数を提案し²³⁾、それが広く用いられて

Fig. 8 Photoreflectance spectra of $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_m$ superlattices with $m=1, 2$, and 4 ML at 77 K. The arrows indicate the transition energies estimated from the line-shape analysis using Eq. (7). The notations of H and L mean the heavy-hole and light-hole transitions, and those of Γ and π indicate the transitions at the mini-Brillouin-zone center ($k_z=0$) and edge ($k_z=\pi/D$).

Fig. 9 AlAs-layer-thickness dependence of the energies of the 11H and 11L transitions at Γ and π points in the $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_m$ superlattices, where the solid circles and triangles indicate the experimental results of the 11H and 11L transitions. The solid and dashed lines indicate the calculated results using Eq. (6).

いる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^p C_j \exp(i\phi_j) (E - E_j + i\Gamma_j)^{-m} \right] \quad (7)$$

ここで、 p は対象とする光学遷移信号の数であり、 j はその指数である。 C_j が信号の振幅、 ϕ_j が位相因子、 E_j が特異点遷移エネルギー、 Γ_j がブロードニング因子である。また、 m は状態密度の次元性により決まるパラメータで、3次元では $m=2.5$ 、2次元では3となる。したがって、 C_j 、 ϕ_j 、 E_j 、 Γ_j がフィッティングパラメータとなる。**Fig. 8** の矢印は、式 (7) に基づく信号形状解析から評価した遷移エネルギーを示している。3種類の超格子の光変調反射スペクトルの系統的な変化は、状態密度特異点 (Γ 点と π 点) での光学遷移が確実に観測できていることを示している。尚、 Γ 点と π 点の遷移エネルギーのエネルギー差が、電子と正孔のミニバンド幅の和に相当する。

Fig. 9 は、 $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_m$ 超格子のミニバンド間遷移エネルギーの式 (6) に基づく計算結果と光変調反射スペクトルから評価した実験結果を示している²¹⁾。 $\Delta(11H)$ と $\Delta(11L)$ は、 $n=1$ 電子と重い正孔のミニバンド幅の和と $n=1$ 電子と軽い正孔のミニバンド幅の和を示している。計算では、文献 24) に基づいて、電子と軽い正孔のバンド非放物線性を考慮している。実験結果は、計算結果と系統的に良く一致していることが明らかである。これにより、1ML という

極限層厚の障壁層を有する $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_1$ 超格子においても、**Fig. 7** に示したミニバンド構造が形成されていることが実証された。

次に、ミニバンド有効質量の分光学的評価について述べる。**Fig. 8** の $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_1$ 超格子の光変調反射スペクトルに着目すると、11H (Γ) と 11H (π) 遷移との間のエネルギー領域に2組の振動構造が観測される。一つは、11H (Γ) から高エネルギー側への振動、もう一つが 11H (π) から低エネルギー側への振動である。尚、11H (Γ) の低エネルギー側の振動構造は、GaAs 基板と超格子の間にある GaAs 緩衝層の吸収端 (1.51 eV) に起因する。このような振動構造は、Franz-Keldysh 振動と呼ばれ、バンド間遷移に対する電場効果に起因するものであり、バルク半導体では状態密度特異点の光学遷移に関して詳細に研究されている²⁵⁾。

Franz-Keldysh 振動の ν 番目のピークもしくはディップのエネルギー (E_ν) は、文献 25) の理論に基づく、3次元の場合、次式によって決定される。

$$E_\nu = E_0 \pm \hbar\theta \left[\frac{3\pi}{4} \left(\nu - \frac{1}{2} \right) \right]^{2/3}, \quad \hbar\theta = \left[\frac{(eF\hbar)^2}{2|\mu|} \right]^{1/3} \quad (8)$$

ここで、 E_0 はある特異点の遷移エネルギー、 F は電場強度、 μ は電場方向の電子・正孔換算有効質量である。また、 $+$ ($-$) 符号は Γ (π) 点での振動に対応している。式 (8) の $\hbar\theta$ の定義から明らかなように、Franz-Keldysh 振動のエネルギーは、電場強度とミニバンド換算有効質量によって決定

Fig. 10 Energies of the extrema of the Franz-Keldysh oscillations of the $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_1$ superlattice shown in Fig. 8 as a function of $[(3/4)\pi(\nu-1/2)]^{2/3}$ based on Eq. (8).

される。したがって、Franz-Keldysh 振動の解析から、ミニバンド有効質量を評価することが原理的に可能である。**Fig. 10** は、式 (8) にしたがって、**Fig. 8** の $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_1$ 超格子の光変調反射スペクトルで番号を付した Franz-Keldysh 振動をプロットした結果である²¹⁾。振動パターンが、式 (8) の関係式で説明できることが明らかである。**Fig. 10** におけるプロットの傾きが式 (8) の $\hbar\theta$ に相当し、内部電場強度 F と換算有効質量 μ の 2 つのパラメータが含まれる。

Γ 点と π 点の換算有効質量の導出方法について以下に述べる。まず、GaAs 緩衝層からの Franz-Keldysh 振動 (**Fig. 10** では GaAs とラベル) に着目し、既知である GaAs の換算有効質量 ($0.056 m_0$) を用いて内部電場を見積もる。次に、GaAs 緩衝層での電場強度が超格子のミニバンド状態にも適用できると仮定し、超格子の Franz-Keldysh 振動から Γ 点と π 点におけるミニバンド換算有効質量を評価する。尚、この内部電場に関する仮定は、試料がアンドープであるために、表面空乏層の長さは数 μm 程度であり、超格子の総膜厚 (約 $0.6 \mu\text{m}$) より十分に長いので妥当なものである。この解析から、内部電場強度が 15 kV/cm 、 Γ 点ミニバンド換算有効質量が $0.054 \pm 0.010 m_0$ 、 π 点ミニバンド換算有効質量が $-0.018 \pm 0.004 m_0$ (負の有効質量) と見積もられる。**Fig. 7** のミニバンド分散関係から計算した換算有効質量は、 Γ 点で $0.063 m_0$ 、 π 点で $-0.014 m_0$ であり、上記の評価結果と誤差範囲の中で一致している。このように、ML 制御超格子では、1 原子層という極限層厚の障壁層を有する $(\text{GaAs})_{10}/(\text{AlAs})_1$ 超格子において、ミニバンド構造のミニバ

ンド幅とミニバンド有効質量を実験的に決定することができる。

超格子を素子として応用する場合、電場 (バイアス電圧) を印加する必要がある。電場下でのミニバンド状態の詳細については、超格子の提案以来、長年にわたって未解決のままであったが、1988 年にワニエ・シュタルク局在 (Wannier-Stark localization) という明確な解釈と実験結果が報告された^{26, 27)}。ワニエ・シュタルク局在を概略的に述べれば、ミニバンド構造を形成するための量子井戸間の共鳴トンネル効果が静電ポテンシャルによって破綻し、電子・正孔包絡関数が局在化する現象である。また、エネルギー面では、ミニバンドが eFD のエネルギー間隔に分裂した (量子化された) シュタルク階段状態 (Stark-ladder state) となる。この現象は、波動関数と固有エネルギーの制御という意味において非常にドラマティックなものであり、1962 年に Wannier がバルク半導体のプロッホ電子を対象に提案したが²⁸⁾、超格子において初めて実証され、物性と応用の両面において盛んに研究が行われてきた²⁹⁾。また、ワニエ・シュタルク局在状態の動的過程である局在波束のコヒーレント振動は、テラヘルツ領域のプロッホ振動 (Bloch oscillation: eFD/h の振動数) に相当する。1993 年に、フェムト秒パルスレーザを用いた超高速分光の実験によって、プロッホ振動に起因するテラヘルツ電磁波が初めて観測された³⁰⁾。プロッホ振動は、周波数可変テラヘルツ電磁波源 (振動数が電場強度に比例する) として注目を集めている。また、筆者らは、ミニバンド状態の励起量子ビートからプロッホ振動への移行過程について詳細な研究成果を報告している³¹⁾。

5. おわりに

以上において、MBE 法による超格子構造の精密制御 (ML 制御)、及び、ML 制御 GaAs/AlAs 超格子の折り返し LA フォノンモードと電子・正孔ミニバンド構造に関する光物性研究の成果について解説した。人工物質の物性研究において、構造の制御性は最も重要な要因であり、制御性が不十分な試料を対象としてどれほど精密に研究を行っても真理に到達することができない。ある場合は、間違った解釈さえ生じることがある。本稿で述べた ML 制御超格子の研究は、「精密制御が、いかに本質的な物性研究を生み出すか」ということの典型例であり、また、そのマイルストーンと言える。どのような物質の研究においても、「ものづくりの精密さ」が研究を飛躍させる最大のキープポイントであり、そのためのプロセス技術が今後さらに重要なものとなる。本稿が、その参考の一つとなれば望外の喜びである。

謝 辞

本稿で述べた MBE 法によるモノレイヤー制御超格子の結晶成長に関する研究は、山田科学振興財団より 1982 年に

関西学院大学理学部に寄贈された MBE 装置を用いて行われたものである。さらに、1982 年～1986 年の 5 年間、山田科学振興財団から MBE 装置の運営費を補助していただいた。過去を振り返って、山田科学振興財団からの厚いご支援に、心から感謝の意を表します。

引用文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. Dev. **14** (1970) 61-65.
- 2) 総説として、超格子ヘテロ構造デバイス、江崎玲於奈監修、榊裕之編、工業調査会、1988.
- 3) 総説として、E. L. Ivchenko and G. Pikus: "Superlattices and Other Heterostructures", Springer, 1995.
- 4) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dowson, and N. Norton: Appl. Phys. A **31** (1983) 1-8.
- 5) N. Sano, H. Kato, M. Nakayama, S. Chika, and H. Terauchi: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L640-L641.
- 6) H. Terauchi, S. Sekimoto, K. Kamigaki, H. Sakashita, N. Sano, H. Kato, and M. Nakayama: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4576-4585.
- 7) 中山正昭：固体物理 **22** (1987) 383-391.
- 8) M. Nakayama, K. Kubota, T. Kanata, H. Kato, S. Chika, and N. Sano: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1331-1334.
- 9) R. Loudon: Adv. Phys. **13** (1964) 423-482.
- 10) C. Colvard, R. Merlin, M. V. Klein, and A. C. Gossard: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 298-301.
- 11) M. Nakayama, K. Kubota, H. Kato, S. Chika, and N. Sano: Solid State Commun. **53** (1985) 493-495.
- 12) S. M. Rytov: Sov. Phys. Acoust. **2** (1956) 68-80.
- 13) A. Yamamoto, T. Mishina, Y. Masumoto, and M. Nakayama: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 740-743.
- 14) K. Mizoguchi, T. Furuichi, O. Kojima, M. Nakayama, S. Saito, A. Shouji, and K. Sakai: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 093102-1--093102-3.
- 15) M. Nakayama, K. Mizoguchi, O. Kojima, T. Furuichi, A. Mizumoto, S. Saito, A. Shouji, and K. Sakai: Phys. Status Solidi A **204** (2007) 518-521.
- 16) M. Nakayama, S. Ito, K. Mizoguchi, S. Saito, and K. Sakai: Appl. Phys. Express **1** (2008) 012004-1--012004-3.
- 17) H. Takeuchi, S. Asai, S. Tsuruta, and M. Nakayama: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 242107-1--242107-4.
- 18) G. Bastard: Phys. Rev. B **24** (1981) 5693-5697.
- 19) I. Tanaka, M. Nakayama, H. Nishimura, K. Kawashima, and K. Fujiwara: Phys. Rev. B **48** (1993) 2787-2790.
- 20) M. Nakayama, M. Ando, I. Tanaka, H. Nishimura, H. Schneider, and K. Fujiwara: Phys. Rev. B **51** (1995) 4236-4241.
- 21) M. Nakayama, T. Nakanishi, K. Okajima, M. Ando, and H. Nishimura: Solid State Commun. **102** (1997) 803-807.
- 22) J. L. Shay: Phys. Rev. B **2** (1970) 803-807.
- 23) D. E. Aspnes: Surf. Sci. **37** (1973) 418-442.
- 24) D. F. Nelson, R. C. Miller, C. W. Tu, and K. Sputz: Phys. Rev. B **36** (1987) 8063-8070.
- 25) D. E. Aspnes and A. A. Studna: Phys. Rev. B **7** (1973) 4605-4625.
- 26) E. E. Mendez, F. Agulló-Rueda, and J. M. Hong: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2426-2429.
- 27) P. Voisin, J. Bleuse, C. Bouche, S. Gaillard, C. Alibert, and A. Regreny: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1639-1642.
- 28) G. H. Wannier: Rev. Mod. Phys. **34** (1962) 645-655.
- 29) 解説として、M. Nakayama: "Optical Properties of Low Dimensional Materials" ed. by T. Ogawa and Y. Kanemitsu, World Scientific, 1995, pp.147-201.
- 30) C. Waschke, H. G. Roskos, R. Schweidier, K. Leo, H. Kurz, and K. Köhler: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3319-3323.
- 31) T. Hasegawa, K. Mizoguchi, and M. Nakayama: Phys. Rev. B **76** (2007) 115323-1--115323-6.