

§1. はじめに

固体の表面や界面での電子状態はバルクでの状態とは非常に異なる性質とことが多い。異種の半導体薄膜を交互にサンドイッチして作られる超格子半導体¹⁾は界面の多重構造とみなすこともできる。超格子構造にすることで、伝導帯の電子や価電子帯の正孔が受ける最大の影響は薄膜の積層方向の運動に対する閉じ込め効果である。その閉じ込め効果には、超格子を構成する2種の半導体の組み合わせ(バンドギャップエネルギーの差, 電子親和力の差など)にしたがって次の2つのタイプがある(図1)。

(a) タイプ1 GaAs-AlAs系など,
電子と正孔とが同じ層内に
閉じ込められる。

(b) タイプ2 $\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$ - $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 系
など, 電子と正孔とが別
々の層に閉じ込められる。

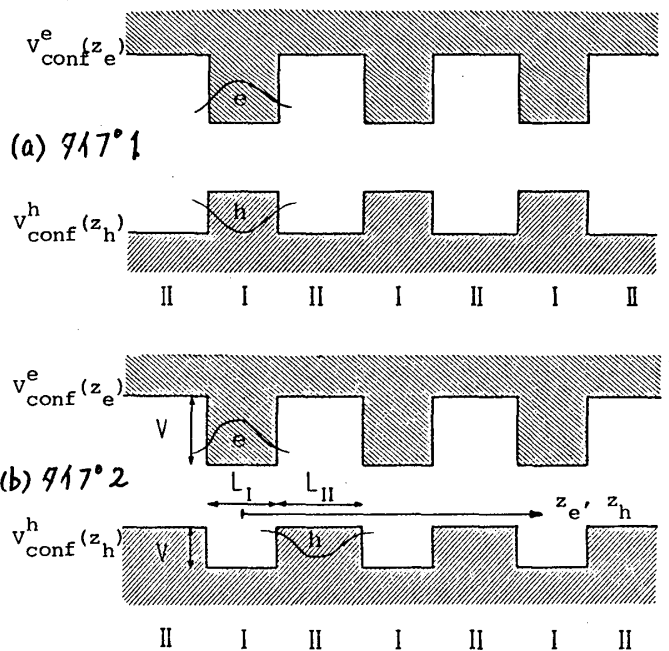


図1. 超格子半導体のバンドエネルギーの空間変化

現在, 盛んに研究されているのは主にタイプ1の超格子で, タイプ2の電子状態に関しては理論的にも実験的にもまだこれからの段階である。

さて, 超格子半導体の励起状態として電子と正孔の複合体, すなわち励起子²⁾を考えたとき, その性質はタイプ1とタイプ2とでは非常に異なるであろうことはすぐに予想できる。タイプ1での励起子に関し, これまでに筆者らは理論計算を行い, 電子と正孔

とが閉じ込められる層Iの膜厚 L_I の変化 $\infty \rightarrow 0$ に対応して3次元の励起子から2次元の励起子に移り変わる様子(結合エネルギーの増大 $Ry \rightarrow 4Ry$, 光振動子強度の増大), 内部運動状態依存性, subband依存性などを明らかにしてきた。^{3,4)}そしてこれらの量子サイズ効果は実験的にも検証されている。⁵⁾一方, タイプ2での励起子は界面を通して電子と正孔が引き合うため, 界面の性質が強く反映されることになり興味をそそられるが, 今までのところ不十分な理論計算しか行われていない。⁶⁻⁸⁾今回, 我々はタイプ2での励起子状態

に対して理論計算を行ない、2種の半導体の膜厚 L_I, L_{II} の変化に応じて励起子状態の性質（結合エネルギー、相対運動の広がり）が変化する様子を明らかにすることができた。

§2. モデル

膜の厚さがそれぞれ L_I と L_{II} の2種の半導体IとIIとZ軸方向に交互に積層したタイプ2の超格子半導体を考える（図1(b)）。伝導帯の1個の電子（質量 m_e ）と価電子帯の1個の正孔（質量 m_h ）からなる系に対して有効質量近似を採用すると、系のHamiltonianは

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2\mu} + \frac{p_{ze}^2}{2m_e} + \frac{p_{zh}^2}{2m_h} + V_{conf}^e(z_e) + V_{conf}^h(z_h) - \frac{2e^2}{(\epsilon_I + \epsilon_{II})(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}} - \dots \quad (1)$$

で与えられる。ここで $\vec{r}_e(x_e, y_e, z_e)$ と $\vec{r}_h(x_h, y_h, z_h)$ は電子と正孔の位置座標で、その共役運動量を $\vec{p}_e, \vec{p}_h$ とする。この系は x, y 方向に並進対称性を持つので、重心運動 $\vec{R} \equiv (m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h)/(m_e + m_h)$ と相対運動 $\vec{r} \equiv \vec{r}_e - \vec{r}_h$ （慣算質量 $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ ）に分離できる。重心運動 X, Y に関しては平面波 $\propto \exp\{i(K_x X + K_y Y)\}$ が固有状態となることはすぐ判るため(1)式の第2項以下がここでは問題となる。第2行の2項はZ軸方向に対する電子と正孔の閉じ込めポテンシャルで、エネルギーの原点を適当に選ぶと

$$V_{conf}^e(z_e) = \begin{cases} 0 & z_e: \text{媒質 I} \\ V_e > 0 & z_e: \text{媒質 II} \end{cases}, \quad V_{conf}^h(z_h) = \begin{cases} V_h > 0 & z_h: \text{媒質 I} \\ 0 & z_h: \text{媒質 II} \end{cases} \quad (2)$$

と表わせる。今回は簡単のため $V_e, V_h \rightarrow \infty$ とし、電子と正孔はそれぞれ媒質IとIIの層内に完全に閉じ込められていると仮定する。したがって質量 m_e と m_h はそれぞれIとIIでの値を採用する。第3行は電子-正孔間のクーロン相互作用で、電子と正孔がそれぞれ媒質I, II（誘電率 $\epsilon_I, \epsilon_{II}$ ）にいたときはこの式のように表わせる。以下では $\epsilon \equiv (\epsilon_I + \epsilon_{II})/2$ とし、…以下の鏡像ポテンシャルの項は無視する。このHamiltonianの励起子状態に対する計算は次章で示す2つの場合について行った。

§3. 励起子状態の変分計算

(1) case 1 $L_{II} = \infty$

膜厚 L_I の媒質Iが半無限の媒質IIにはさまれている場合である。電子は媒質Iに閉じ込められsubbandを形成する。第1 subbandのZ方向に関する波動関数は

$$\psi_e(z_e) = \sqrt{\frac{2}{L_I}} \cos(k_e z_e) \quad (k_e = \frac{\pi}{L_I}) \quad (3)$$

と表わせる。励起子状態に対する波動関数 ψ_i は次の様に仮定した。

$$\psi_i(x, y, z_e, z_h) = N \psi_e(z_e) f_e(z_e) f_h(z_h) \phi_i(x, y, z_e, z_h) \quad (4)$$

ただし

$$\phi_i(x, y, z_e, z_h) = \exp[-\{\alpha^2(x^2 + y^2) + \beta^2 z^2\}^{\frac{1}{2}}]$$

また, $f_e(z_e)$, $f_h(z_h)$ は, 励起子を作ることで電子と正孔が2つの界面 ($z_{e,h} = \pm L_I/2$) に引き寄せられる効果を表す部分で, 次の2つの場合を考えた。

(a) 非対称的 ($z_{e,h} = L_I/2$ 界面での励起子)

$$\begin{aligned} f_e(z_e) &= \exp(b_e z_e) & -\frac{L_I}{2} \leq z_e \leq \frac{L_I}{2} \\ f_h(z_h) &= (z_h - \frac{L_I}{2}) \exp(-b_h z_h) & \frac{L_I}{2} \leq z_h \end{aligned} \quad (5a)$$

(b) 対称的 ($z_{e,h} = \pm L_I/2$ 両界面に分布する励起子)

$$\begin{aligned} f_e(z_e) &= \exp(b_e z_e) + \exp(-b_e z_e) & -\frac{L_I}{2} \leq z_e \leq \frac{L_I}{2} \\ f_h(z_h) &= (|z_h| - \frac{L_I}{2}) \exp(-b_h |z_h|) & \frac{L_I}{2} \leq |z_h| \end{aligned} \quad (5b)$$

励起子エネルギー E_i は Hamiltonian (1) の期待値の変分パラメータ α, β, b_e, b_h に関する最小値

$$E_i = \min_{\alpha, \beta, b_e, b_h} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle \quad (6)$$

から求まり, 励起子結合エネルギー E_i^B は

$$E_i^B = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L_I^2} - E_i \quad (7)$$

から定まる。計算結果の一例を図2に示す。また電子と正孔の相対運動の広がりを目やすとして, $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\langle y^2 \rangle}$, $\sqrt{\langle z^2 \rangle}$ の値を図3に示す。(a)非対称的と(b)対称的な励起子状態に対してエネルギーはほとんど差異がなく, ここでは(b)対称的な場合の結果のみを示す。なお, エネルギーは $\text{Ry} \equiv \mu e^4 / 2 \epsilon^2 \hbar^2$, 長さ $a_B \equiv \epsilon \hbar^2 / \mu e^2$ を単位

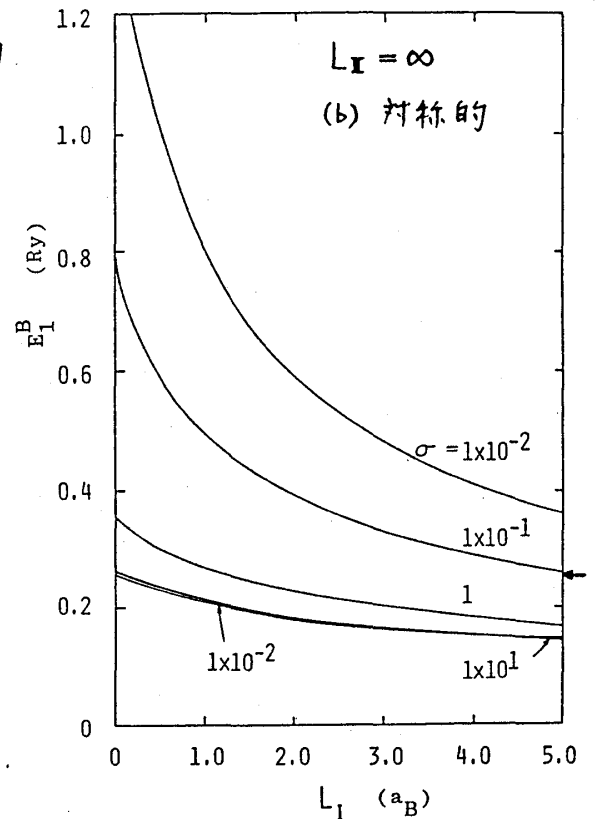


図2. 励起子結合エネルギーの L_I, σ 依存性

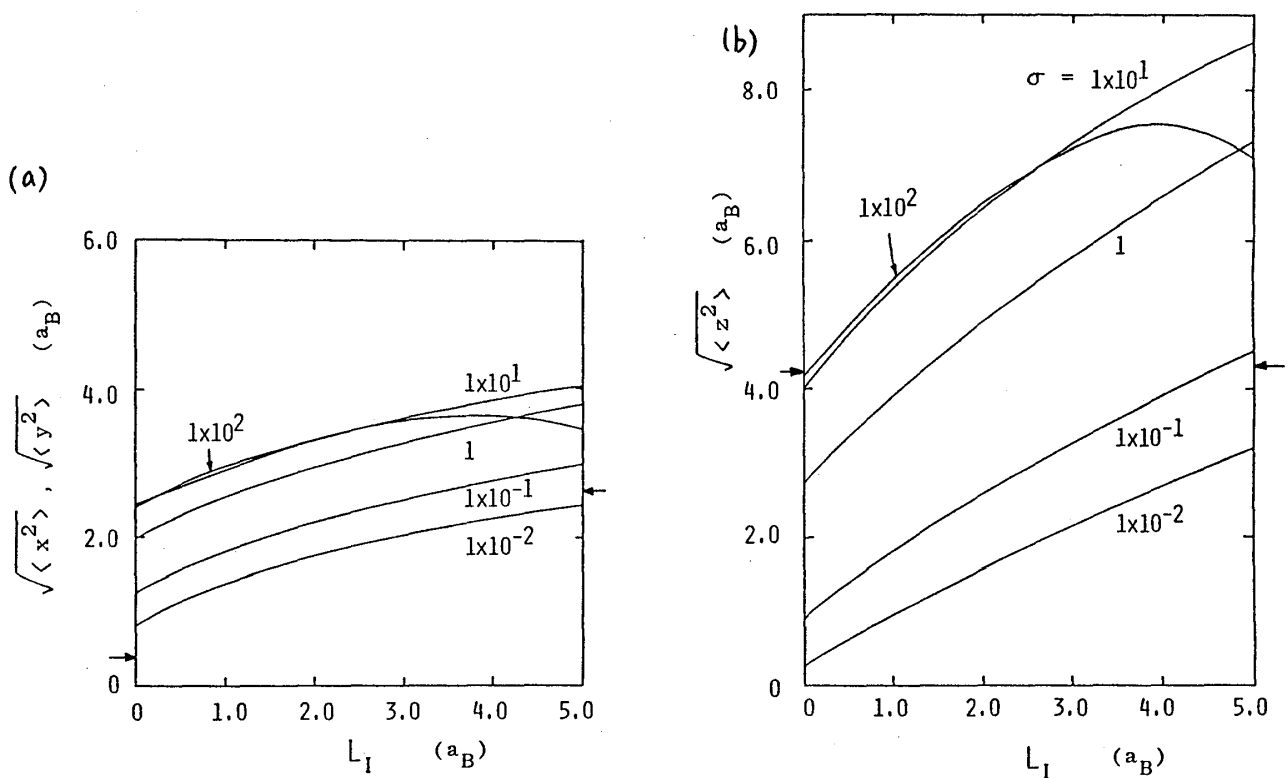


図 3: 相対運動の広がり L_I, σ 依存性 ($L_{II} = \infty$, (b) 対称的)

としている。膜厚 L_I を小さくしていくと、結合エネルギーが増大し、相対運動の広がりが収縮するという量子サイズ効果がはっきり現われているが、その効果は電子と正孔の質量比

$$\sigma \equiv m_e / m_h \quad (8)$$

に依存する点で、タイプ I での励起子^{3,4)}とは異なっている。また $L_I \rightarrow 0, \infty$ の極限では σ の値に応じて

$L_I \rightarrow 0$ のとき

$$\sigma \ll 1 \quad \text{2次元 1s 励起子} \quad , \quad \sigma \gg 1 \quad \text{3次元 2p}_z \text{ 励起子}$$

$$E_1^0 = 4 \text{ Ry} \quad , \quad E_1^0 = \frac{1}{4} \text{ Ry}$$

$L_I \rightarrow \infty$ のとき

$$\sigma \ll 1, \sigma \gg 1 \quad \text{3次元 2p}_z \text{ 励起子}$$

$$E_1^0 = \frac{1}{4} \text{ Ry}$$

に移行するが、これらの極限での値を図に矢印で示しておいた。

(2) case 2 L_{II} : 有限

この場合は電子と正孔、ともに subband を形成する。ここでは電子は $-\frac{L_I}{2} \leq z_e \leq \frac{L_I}{2}$, 正孔は $\frac{L_I}{2} \leq z_h \leq \frac{L_I}{2} + L_{II}$ の各層に完全に閉じ込められている状況を考える。界面

$z_e, z_h = \frac{L_I}{2}$ を介して電子と正孔が引き合う励起子状態の波動関数を次のように仮定した。

$$\psi_i(x, y, z_e, z_h) = N \psi_e(z_e) \psi_h(z_h) f_e(z_e) f_h(z_h) \phi_i(x, y, z_e, z_h) \quad (9)$$

$T = T = L$

$$\psi_e(z_e) = \sqrt{\frac{2}{L_I}} \cos(k_e z_e) \quad (k_e = \frac{\pi}{L_I})$$

$$\psi_h(z_h) = \sqrt{\frac{2}{L_{II}}} \cos(k_h \tilde{z}_h) \quad (k_h = \frac{\pi}{L_{II}}, \quad \tilde{z}_h = z_h - \frac{L_I + L_{II}}{2})$$

$$f_e(z_e) = \exp(b_e z_e)$$

$$f_h(z_h) = \exp(-b_h \tilde{z}_h)$$

$$\phi_i(x, y, z_e, z_h) = \exp[-\{d^2(x^2 + y^2) + \beta^2 z^2\}^{\frac{1}{2}}] \quad (10)$$

case 1 と同様に励起子エネルギー E_i の変分計算を行い、結合エネルギー

$$E_i^B = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L_I^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h L_{II}^2} - E_i \quad (11)$$

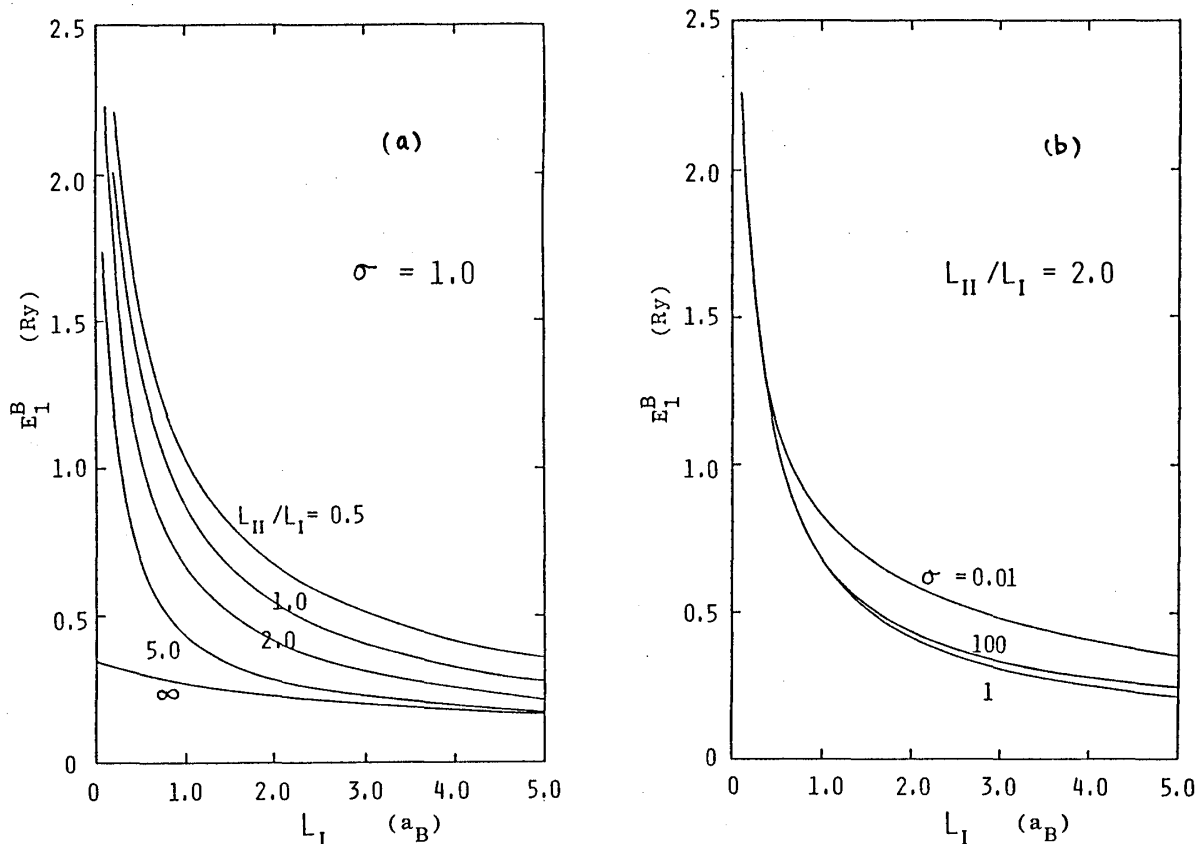


図4. 励起子結合エネルギーの L_I, L_{II}, σ 依存性

と相対運動の広がり $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\langle y^2 \rangle}$, $\sqrt{\langle z^2 \rangle}$ を求めた。case 1 と同様に励起子状態は膜厚 L_I , L_{II} のほかに質量比 σ に依存している。 $\sigma = 1$ のとき、膜厚の比 L_{II}/L_I を一定にしながら L_I と L_{II} を変化させたときの E_I^B の値の変化を図 4 (a) に示す。膜厚を薄くしていくと、case 1 とくらべて量子サイズ効果が強く現われ、 $L_I, L_{II} \rightarrow 0$ では σ の値によらず 2 次元励起子 ($E_I^B = 4 Ry$) に移行する。 $L_I = L_{II}$ の場合では励起子状態は電子と正孔に対し対称的 ($\sigma \leftrightarrow \sigma^{-1}$) であるが、 $L_I \neq L_{II}$ の場合は対称的でない。図 4 (b) は $L_{II}/L_I = 2.0$ のとき、種々の σ に対して E_I^B の L_I, L_{II} 依存性を示したものである。

§ 4. おわりに

以上、タイプ 2 の超格子半導体での励起子状態の理論計算を行い、タイプ 1 での励起子とは非常に異なる量子サイズ効果をもつことが判った。また励起子結合エネルギー E_I^B の値は L_I, L_{II}, σ の値によらずいつも正で、安定な励起子状態を作ることが判った。

今回の計算は 2 つの媒質間のポテンシャル差 V_e, V_h を ∞ と仮定したが、今後は V_e と V_h の値を有限とし、電子と正孔の異なる層への波動関数のしみだして考慮した計算を行う予定である。その場合、光振動子強度の値は 0 でない有限の値が得られ、実験と比較することが出来る。また今回無視した鏡像ポテンシャルの効果、励起子状態の subband 依存性、他の相対運動状態の可能性なども研究していく予定である。

参考文献

- 1) 超格子半導体に関する最近の解説として、固体物理 21 (1986) No. 8, 超格子・多層膜特集号。
- 2) 超格子半導体中の励起子の解説として文献 1) の中の p. 493 坪本泰章, 松浦 満。
- 3) Y. Shinozuka and M. Matsuura: Phys. Rev. B 28 (1983) 4878, (E) B 29 (1984) 3717。
- 4) M. Matsuura and Y. Shinozuka: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 3138。
- 5) Y. Masumoto, M. Matsuura, S. Tarucha and H. Okamoto: Phys. Rev. B 32 (1985) 4275; Surface Science 170 (1986) 635。
- 6) G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang and L. Esaki: Phys. Rev. B 26 (1982) 1774。
- 7) G. Duggan and H. I. Ralph: Phys. Rev. B 35 (1987) 4152。
- 8) Y. E. Lozovik and V. N. Nishanov: Sov. Phys. Solid State 18 (1977) 1905。