The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	GaAs/AlAs多重量子井戸及び超格子の光学的手法を用いた評価
Author(s)	原口, 雅宣
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3067997
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

GaAs／AlAs多重量子井戸及び超格子の光学的手法を用いた評価

1993年

原　口　雅　宣

目 次

1 序論 **1**

2 ＧａＡｓ／ＡｌＡｓヘテロ構造とフォトリフレクタンス法と全反射減衰法の原理 **6**

2.1 序論 6

2.2 GaAs/AlAs 多重量子井戸および超格子試料 8

2.3 フォトリフレクタンス（ＰＲ）法 14

2.4 フォトリフレクタンス（ＰＲ）法による実験方法 19

2.5 全反射減衰（ＡＴＲ）法 22

2.6 全反射減衰（ＡＴＲ）法による測定 27

2.7 まとめ 31

3 フォトリフレクタンス法によるバッファ層内の電界強度の評価 **34**

3.1 序論 34

3.2 GaAs/AlAs 多重量子井戸試料の代表的フォトリフレクタンススペクトル . 35

3.3 GaAs バッファ層に由来するフォトリフレクタンススペクトル 39

3.4 低電場変調理論の拡張 41

3.5 バッファ層内の内蔵電界強度の評価 43

3.6 まとめ 45

4 フォトリフレクタンス法による試料の均一性の評価 **47**

4.1 序論 47

4.2 量子準位間遷移によるフォトリフレクタンススペクトルの場所依存性 . . . 48

4.3 GaAs バッファ層内のバンド端遷移によるフォトリフレクタンススペクトルの場所依存性 55

4.4 まとめ 59

5 フォトリフレクタンス信号強度の変調周波数依存性による物性評価 **61**

5.1 序論 61

5.2 フォトリフレクタンス信号強度と深い準位 62

5.3 フォトリフレクタンス信号強度の変調周波数依存性 69

5.4 まとめ 75

6 多重量子井戸試料の全反射減衰（ＡＴＲ）法を用いた評価 **77**
6.1 序論 77
6.2 多重量子井戸試料の全反射（ＡＴＲ）スペクトルの理論計算 78
6.3 GaAs/AlAs 多重量子井戸試料に対する実験結果の解析 95
6.4 まとめ 99

7 超格子試料の全反射減衰（ＡＴＲ）法を用いた評価 **102**
7.1 序論 102
7.2 超格子の誘電率 103
7.3 超格子試料の全反射減衰（ＡＴＲ）スペクトルの理論計算 114
7.4 GaAs/AlAs 超格子試料に対する実験結果の解析 118
7.5 まとめ 122

8 まとめ **124**

A 多重量子井戸・超格子構造でのＡＴＲ信号理論計算 **126**

B Ｍ－ＴＤＦＦの式の導出 **133**

C 一次元鎖モデルにおけるパラメータの与え方 **135**

D ｓ（ＴＥ）偏光入射時のＡＴＲ信号理論計算 **141**

謝辞 **147**

論文業績 **148**

第１章

序論

近年、異なる半導体をエピタキシャル成長をさせたヘテロ構造（例えば超格子や多重量子井戸構造：図 1.1）がたいへん注目されている[1-3]。これは、不純物をドープする部分とキャリアが走行する部分を分けることができるので高速増幅素子や、ヘテロ構造によって実現される特異な電子状態を用いた光電子素子への応用が期待されるからである。たとえば、前者の例をあげると、高速増幅素子としては単一のヘテロ接合を持ち超高周波域での増幅に用いられるＨＥＭＴ[2]があり、後者の例としては量子井戸構造の半導体レーザ[3]が上げられる。これらのヘテロ構造中では、電子は量子力学的効果によりポテンシャルの井戸に閉じ込められ、通常のバルク材料とは異なる電子状態となる。このとき、実効的バンド端幅が広がったり、３次元的に自由に動いていた電子が制限を受け２次元的な運動をするなどといった現象が生ずる[1]。この特異な電子状態は、ヘテロ構造のサイズ・バルク材料のバンド端幅・バンド端幅の違い等により異なる。例えば、量子井戸構造において、同じ組合せの半導体を用いても構造の周期を変えることでバンド端幅は変化し、電子が量子井戸に閉じ込められた状態から広く移動できる状態まで変化させることができる。従って、これらのヘテロ構造材料に対する（結晶）評価技術は通常のバルク材料に対する場合と同様に重要な課題となっている。

ヘテロ構造の評価法には様々なものがあり、近年の素子の微細化にともなって、非接触で微少領域を評価できる評価法が主流となっている。この条件を満たす光を用いた代表的手法としてフォトルミネッセンス（ＰＬ）法[4,5]・フォトリフレクタンス（ＰＲ）法[5-10]・光吸収法[11]・エリプソメトリ法[12]・ラマン散乱法[13]・全反射減衰（ＡＴＲ）法[14-18]があげられる。

これらの手法により評価されたバンド端付近のエネルギー領域での光学的物性について、多くの報告がなされている[4-12]。しかし、数μｍをこえる波長の赤外領域における光学的性質の評価は十分とはいえない。ヘテロ構造を形成する結晶薄膜そのものの性質でさえ十分わかっていない半導体もある。たとえば、最もよく研究されているヘテロ構造の一つである、GaAs/AlAs 多重量子井戸を形成するＡｌＡｓについてでさえ、光学フォノンの振動数に対応する波長域（２０～３０μｍ）における誘電率定数[13,14]が十分研究されているとはいい難い。

以上の点を踏まえて、本研究の主目的は、ヘテロ構造の中でも GaAs/AlAs 多重量子井

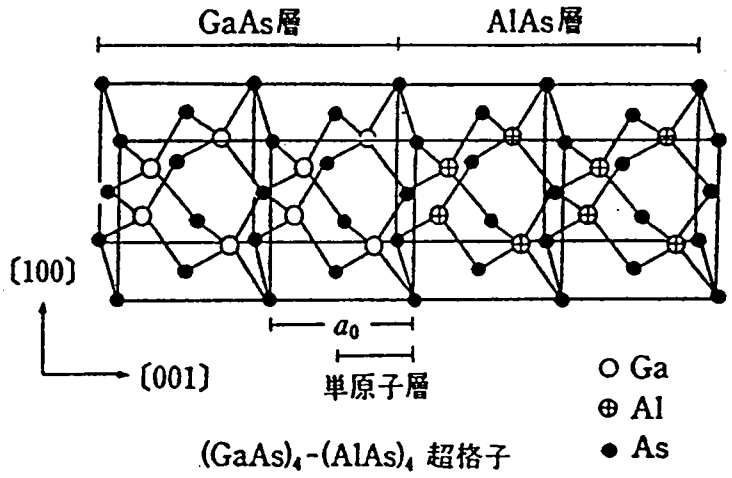


図 1.1 GaAs/AlAs 超格子の一例

戸（ＭＱＷ)・超格子（ＳＬ）の光学的性質の評価を光を用いて行い、このような材料の物性・特性評価法を確立することである。そのために、評価法として変調分光法の一種であるフォトリフレクタンス（ＰＲ）法と一種の反射率測定法である全反射減衰（ＡＴＲ）法を用いる。試料として用いる GaAs/AlAs 多重量子井戸・超格子は、（１）「GaAs と AlAs の格子定数が近いので良質のヘテロ構造が作製しやすい。」、（２）「電子が閉じ込められる GaAs 層での電子移動度が Si に比べ５－６倍と大きい。」、（３）「GaAs は発光素子が容易に作製できる直接遷移形半導体である。」などの特徴から、ＭＱＷ（ＳＬ）として最も早くから研究されている[1]。一方、評価法のＰＲ法は、室温において波長分解能の良いスペクトル構造が得られる[5-10]ことが知られており、ヘテロ構造のバンド端付近の評価に適した手法としてよく用いられている。またＡＴＲ法[14-18]は、半導体材料に関しては主として赤外の評価法として用いられているが、ヘテロ構造の評価に用いられた例はきわめて少ない。しかし、赤外領域で電子の集団振動であるプラズモンや格子振動の評価に適していることや、薄膜の評価法として定評のある手法であるので、ヘテロ構造の評価法として優れた手法であると考えられる。

ＰＲ法[5-10]は、断続的に照射されている励起光によって生じた試料の反射率変化を測定する変調分光法であり、電場変調分光（エレクトロリフレクタンス：ＥＲ）法の一種とみなされている。ＥＲ法の一種と見なされるのは、反射率の変化を生ずる変調機構が、「半導体表面に存在する表面空乏層の電界強度が光励起された電子・正孔によって緩和されることによって電界変調が生ずる。」と考えられている[6]ためである。すなわち、ＰＲ法もＥＲ法と同様に、電場変調によって反射率の変化が表れているのである。この表面空乏層の電界強度や励起光による電界変調の大きさは測定試料によって異なり、同一試料においても表面の状態が異なれば信号強度、形状が異なるといった現象が表れる。これは、電界変調の大きさは、励起光強度・励起光の波長・チョッピング周波数・表面空乏層の電界強度等の関

数であり、さらに表面空乏層の電界強度とその深さ方向の強度分布についても、表面付近の不純物の分布や他の結晶欠陥の分布によって異なるためである。

以上の事は、ＰＲ法が表面付近の様々な情報を検出可能であることを示し、ＭＱＷ（ＳＬ）を評価する上での有用な特徴となっている。しかし、様々な要因が絡み合っているためＰＲ法の変調機構は十分解明されていない。そのうえ、ＭＱＷ（ＳＬ）にたいしてＰＲ法を用いた場合、電界変調にヘテロ界面の存在が影響する。ＭＱＷ（ＳＬ）に於けるＰＲ法の変調機構を明らかにすることは急務となっており、本研究でもこれを明らかにすることを主眼の一つとした。

一方ＡＴＲ法[14-18]は、入射光が全反射しているプリズムの底面に試料を取り付け、波長もしくは入射角度を変えて試料に光エネルギーが逃げる場合の反射率低下を測定することで試料を評価する一種の反射率測定法である。ＡＴＲ法によって観測される表面ポラリトン[14,15,17](表面付近の素励起と電磁波の結合したモード）は、薄膜の光学的性質に敏感である[18]ので、この手法は薄膜物性の光学的評価法として優れた方法である。ＭＱＷ（ＳＬ）のように、薄膜を積み重ねた構造の試料の評価には最適の方法の一つと考えられる。しかしながら、これまでＭＱＷ（ＳＬ）の研究には余り用いられなかった。

半導体試料中では格子振動と電子（正孔）のプラズマ振動が赤外～遠赤外領域に存在し、これらが試料の光学定数を左右する[16-17]。したがって、この領域でのＡＴＲ測定によって、格子振動などの情報を得ることができ、さらにその情報から試料の評価ができる。ＭＱＷ（ＳＬ）においてはＡＴＲ測定を行うことで、ＭＱＷ構造特有の振動モードや、単位格子が大きくなるために生ずる格子振動の折り返しの効果の観測などが期待される。また様々な振動モードは、ＡＴＲ法では先に述べたポラリトンの形で観測され、そのポラリトンそのものの理解もＭＱＷ（ＳＬ）の光学的性質の理解の上で重要である。本研究では、ＡＴＲ法を用いGaAs/AlAs ＭＱＷ（ＳＬ）のポラリトンの観測とそれを用いたＭＱＷ（ＳＬ）の評価を行い、ＡＴＲ法をＭＱＷ（ＳＬ）の評価法として確立することを主眼の一つとした。

以上、本研究の目的をまとめると、次のようになる。試料としてGaAs/AlAs ＭＱＷ（ＳＬ）を選び、半導体ＭＱＷ（ＳＬ）試料について光学的評価法であるＰＲ法とＡＴＲ法を用いて評価を行い、

1. ＰＲ法については、変調機構の解明とＭＱＷ（ＳＬ）の光学的性質を評価し、

2. ＡＴＲ法についてはポラリトンの観測とそれによる材料評価法の確立する。

以下、第２章では、ＭＱＷ（ＳＬ）試料についての基本的性質と、測定法の原理・実験配置についての記述を行う。第３～５章ではＰＲ法を用いた測定結果とその解釈・討論を、第６、７章ではＡＴＲ法による測定結果とその解釈・討論を行う。最後に、本研究のまとめを第８章で行う。

参考文献

1 日本物理学会編、半導体超格子の物理と応用 (培風館、東京、1984)

2 T.Mimura, S.Hiyamizu, T.Fujii, and K.Nanbu, Jpn. J. Appl. Phys., 19,L225(1980).

3 J.P.van der Ziel, R.Dingle, R.C.Miller,W.Wiegmann, and W.A.Nordland, Jr., Appl. Phys. Lett., 26, 463(1975).

4 T.Ishibashi, Y.Suzuki, and H.Okamoto, Jpn J. Appl. Phys., 20, L623, (1981).

5 T.Nakazawa, H.Fujimoto, K.Imanishi, K.Taniguchi, C.Hamaguchi, S.Hiyamizu, and S.Sasa, J. Phys. Soc. Jpn, 58, 2192 (1989).

6 O.J.Glembocki, B.V.Shanabrook, N.Bottka, W.T.Beard, and J.Comas, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumsntation Engineers (SPIE, Bellingham, 1985) 524, 86.

7 H.Fujimoto, C.Hamaguchi, T.Nakazawa, K.Taniguchi, K.Imanishi, H.Kato, and Y.Watanabe, Phys. Rev., B41, 7593 (1990).

8 C.Hamaguchi, T.Nakazawa, T.Matsuoka, T.Ohya, K.Taniguchi, H.Fujimoto, K. Imanishi, H.Kato, and Y.Watanabe, Superlattices and Microctruct. 9, 449 (1991).

9 T.Matsuoka, T.Nakazawa, T.Ohya, K.Taniguchi, C.Hamaguchi, H.Kubo, and Y. Watanabe, Phys. Rev., B43, 11798 (1991).

10 M.Haraguchi, Y.Nakagwa, M.Fukui, and S.Muto, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1367(1991).

11 R.Dingle, Festkorperproblem XV, Advances in Solid-State Physics (Pergamon-Vieweg, 1975) p.21.

12 M. Erman, J. B. Theeten, P.Frijlink, S.Gaillard, Fan Jia Hia, and C.Albert, J. Appl. Phys., 56, 3241(1984)

13 C.Colvard, T.A.Gant, M.V.Klein, R.Merlin, R.Fischer, H.Morkoc, and A.C.Gossard, Phys. Rev, B31, 2080(1985).

14 N.J.Harrick, Internal Reflection Spectroscopy (Harrick Scientific Corp., Ossining, N.Y. 1979).

15 M.Haraguchi, M.Fukui, and S.Muto, Phys. Rev., B41, 1254(1990).

16 S.Perkowitz, R.Sudharsanan, S.S.Yom, and T.J.Drummond, Solid State Commun., 62, 645(1987).

17 Electromagnetic Surface Modes (ed. A.D.Boardman, John Wiley & Sons Ltd, 1982).

18 M.Yano, M.Fukui, M.Haraguchi, and Y.Shintani, Surf. Science, 227, 129(1990).

第2章

ＧａＡｓ／ＡｌＡｓヘテロ構造とフォトリフレクタンス法と全反射減衰法の原理

2.1　序論

この章では、多重量子井戸（ＭＱＷ）や超格子（ＳＬ）の特性と、本研究で評価法として用いたフォトリフレクタンス（ＰＲ）法と全反射減衰（ＡＴＲ）法の特徴・原理と測定法について述べる。

第１章において、多重量子井戸（ＭＱＷ）や超格子（ＳＬ）は、通常のバルク半導体に比べ、特異な特性を持つと記述した。この章では、ＭＱＷやＳＬが、具体的にバルク半導体とどの様な点において特性が異なるかを述べる。特に、本研究では、ＭＱＷ（ＳＬ）試料の光学的評価が主たる目的であるので、それらの試料の光学的性質を重点的に述べる。ここでは、本研究で用いた試料を用いて、量子化によるバンド端エネルギーの変化や格子振動の折り返しなどの具体的な例を挙げて考える。

本研究において採用したＰＲ法及びＡＴＲ法は、前者は１９６０年代後半から[1]、後者は１９６０年代から[2]始められた、比較的歴史が浅い測定法である。これらの評価法は、光を用いているため、原理的には非接触・非破壊の測定法であり、空間分解能を測定波長程度まであげることができる。したがって、近年の電子素子・光電子素子の微細化に対応した、微少領域の測定・評価が可能である。

ＰＲ法は、試料に変調を与えるものとして光を用いた変調分光法の一種である。2.3 節で述べるように、基本的には電場による変調分光法（エレクトロリフレクタンス：ＥＲ法）と同様な特徴を持つ測定法である[1]。ＰＲ法とＥＲ法の特徴は、室温において波長分解能の良いスペクトル構造が得られ、かつ、そのスペクトル構造は比較的簡単な式で表現されることである。しかし、ＰＲ法はＥＲ法と異なり、電極の形成が不用なため試料の前準備が簡単である。また、ＥＲ法では電極の形成ができない試料では測定不能であるが、ＰＲ法ではどの様な試料でも測定が可能である。

この章では、ＰＲ法の原理について、2.3 節において述べる。2.4 節では、実験配置・手法および、得られたＰＲスペクトルをどの様に解析するかを述べる。

全反射減衰（ＡＴＲ）法は反射率測定法の一種である[2]。入射光が全反射しているプリズムの底面に試料を取り付け、波長もしくは入射角度を変えて試料に光エネルギーが逃げる場合の反射率低下を測定することで試料を評価する。ＡＴＲ法によって観測される表面ポラリトン[3](表面付近の素励起と電磁波の結び付いたモード）は、薄膜の光学的性質に敏感である。それゆえに、表面ポラリトン励起を利用したＡＴＲ法[3]は、薄膜物性の光学的評価法として優れた方法である。これまで、ＡＴＲ法は、半導体材料に関しては、格子振動やプラズモンの特性を利用した赤外領域での評価法として用いられている。ＡＴＲ法を用いた半導体評価の例はそれほど多くなく、ヘテロ構造の評価に用いられた例もきわめて少ない。しかし、赤外領域で電子の集団振動であるプラズモンや格子振動の特性評価、あるいはそれらを通した半導体物性評価に適しているので、ヘテロ構造の評価法として優れた手法であると考えられる。

この章では、ＡＴＲ法について、2.5 節で原理について、2.6 節で実験配置および実験方法について述べる。

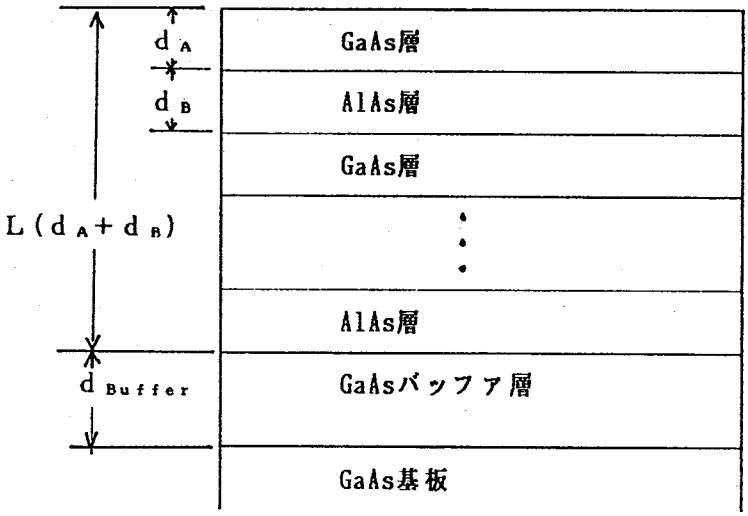


図 2.1 ＧａＡｓ／ＡｌＡｓ多重量子井戸・超格子試料の図

2.2 GaAs/AlAs 多重量子井戸および超格子試料

本研究で用いた試料は、すべて富士通研究所株式会社の厚木研究所で作製された。半絶縁性 GaAs 基板上に、GaAs のバッファ層と GaAs と AlAs からなる MQW(SL) を、分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法[4]によって成長させている（図 2.1)。なお、不純物は添加されておらず、ＭＱＷ（ＳＬ）を構成する GaAs 層と AlAs 層の幅は等しい。表 2.1に示すように、ＭＱＷ（ＳＬ）試料は GaAs 層幅が異なる 3 種類 (A 、B 、C) を用意した。ＭＱＷ（ＳＬ）内の GaAs(AlAs) 層幅はそれぞれ、A の場合 10.2nm 、B の場合 5.1nm 、C の場合 3.0nm である。試料 A 、B 、C の周期数（ GaAs 層と AlAs 層の 1 組の数）は、それぞれ２５、５０、１２０である。

２種類の半導体からなるヘテロ接合型ＭＱＷでは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔は、バンド端幅と電子親和力の違いによって生じたポテンシャルの井戸のなかに閉じ込められる[4]。この時、電子が閉じ込められる層を井戸層、ポテンシャル障壁として働く層を障壁層と呼ぶ。当然ながら、井戸の中の電子は、障壁層を越えて隣あう井戸へ移動することができない。3 次元的な性質であった電子は、量子力学的な効果によって、離散的なエネルギー準位列ができ、2 次元的な状態密度を持つようになる。一方、障壁層の厚さが十分薄い場合、波動関数のしみだしにより隣あう井戸の波動関数が互いに結合して、電子が井戸間を動き回るようになる。この状態の構造は、各”量子井戸”が電子を井戸の中に閉じ込めていないので超格子（ＳＬ）構造と呼ばれる[4]。

以上の電子の振舞いは、バンド間の相互作用を無視すれば、簡単なクロニッヒ・ペニーモデルで記述できる。電子の波動関数をψ、井戸層と障壁層における有効質量をそれぞれm_w^*とm_b^*、ポテンシャル障壁の高さをＶ、電子のエネルギーをＥとおき、ＭＱＷ（ＳＬ）はｚ方向に作製してあるとすれば、波動方程式は次のように記述される。

表 2.1 本研究で用いた試料

試料	GaAs 層厚 [nm]	AlAs 層厚 [nm]	種別
A	10.2	10.2	MQW
B	5.1	5.1	MQW
C	3.0	3.0	SL

井戸層内で

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m_w^* E}{\hbar}\psi = 0 \tag{2.1}$$

障壁層内で

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{2m_b^*(V-E)}{\hbar}\psi = 0 \tag{2.2}$$

ただし、$\hbar = h/2\pi$である。

解を求めるうえでの境界条件は、波動関数の連続性と、波動関数のzに対する一次微分を有効質量で割ったもの（z方向の運動量に相当）の連続性で与えられる。式2.1と式2.2の連立方程式を解くことで、電子の固有エネルギー（量子化エネルギー）と波動関数の形状が分かる。なお、価電子帯の正孔においても、電子の場合と同様な論議ができる。一般的には、井戸の深さが一定の場合、井戸幅が狭く、電子（正孔）の有効質量が小さいほど、量子化エネルギーが大きい[4]。

GaAsとAlAsの組合せによるMQWでは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔がGaAs層に閉じ込められるので、GaAs層のことは井戸層、AlAs層はポテンシャル障壁として働くため障壁層と呼ばれる。また伝導帯電子の様子を考えると、閉じこめの効果によって、GaAs層の伝導帯の底より幾分高エネルギーの位置に伝導帯電子の量子化準位が現れる。一方、価電子帯では、軽い正孔と重い正孔のエネルギーの縮退が解けると同時に価電子帯の頂上より低いエネルギー位置に量子化準位が現れる。これは、式2.1と式2.2から分かるように、量子化エネルギーの大小は正孔（あるいは電子）の有効質量に関係するからである。図2.2は、試料(B)における電子と正孔の量子化準位を式2.1と式2.2によって計算したものを示したエネルギーバンド図である。電子、軽い正孔、重い正孔の有効質量は、GaAs井戸でそれぞれ、0.067、0.094、0.34[5]、AlAs障壁でそれぞれ0.15、0.15、0.76[6]とした。また、GaAsとAlAsのバンド端幅は、それぞれ、1.424eVと3.002eV[6]とし、両者の伝導帯の底のエネルギー差は1.036eV[7]とおいた。なお、ここでAlAsのバンド端幅が、直接遷移端幅となっているのは、GaAsの伝導帯の底、すなわち井戸の底にいる電子は、波数k = 0の状態にあるため、その電子から見た量子井戸深さは、k = 0について考えるべきであるためである。電子の量子化準位について、量子化エネルギー準位の低いものから順に1e、2eと記号を割り当ててある。重い正孔と軽い正孔についても同様に、重い正孔の場合は1H、2H、軽い正孔の場合は1L、2Lとした。

これらの量子化準位間での遷移は、波動関数の直交性・対称性により番号部分が同じものの間で許される。すなわち、1eの電子状態は、1Hまたは1Lの正孔状態との間で遷移が

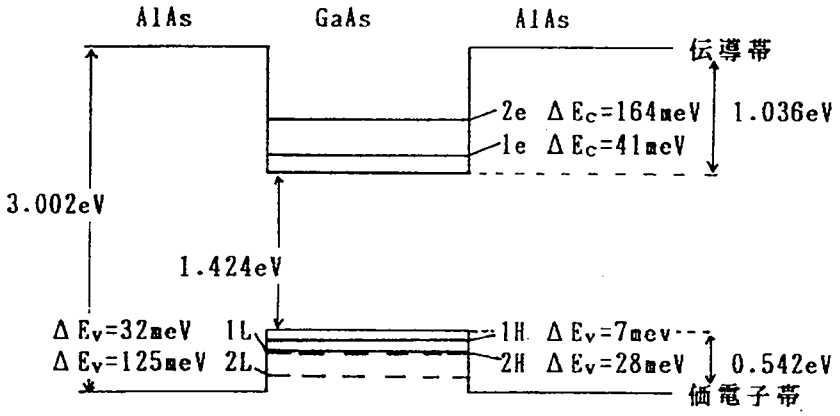


図 2.2 試料Bにおける量子化準位

表 2.2 試料における量子化準位（計算結果）

試料	量子化エネルギー (meV) 1e	1H	1L
A	41	9	28
B	128	31	85
C	261	72	162

可能である[4,8]。以下、1e と 1H との遷移を 1e1H 、1e と 1L との遷移を 1e1L と記述する。この遷移則は、大きな電界が印加され、ポテンシャル井戸の形状が大きく変わり波動関数が変形したことによって、波動関数の直交性・対称性が崩れたとき以外成立する。なお、3つの試料について、量子化エネルギーを計算した結果を表2.2に示す。表では、電子と正孔についての量子化エネルギーを、それぞれ伝導帯の底と価電子帯の頂上からのエネルギー差で示した。障壁幅・井戸幅以外の計算に必要なパラメータは図 2.2の場合と同じ値を用いた。

量子化によって状態密度もバルクの場合と異なる。バルクの場合、状態密度はエネルギーに対して、放物線状に変化する。一方、深さ無限大の典型的な量子井戸では、状態密度はエネルギーに対して、ステップ関数的に変化する。図2.3はこの様子を模式的に示したものである。実際の半導体ＭＱＷ（ＳＬ）では、量子井戸深さが無限大ではないので、完全なステップ関数とはならない。しかし、隣あう井戸の波動関数と相互作用しない波動関数をもつ準位に対しては、状態密度をステップ関数で近似することができる[4,8]。

これまで、ＭＱＷ（ＳＬ）構造においてバンド端付近の光学的性質を決定するのに主役

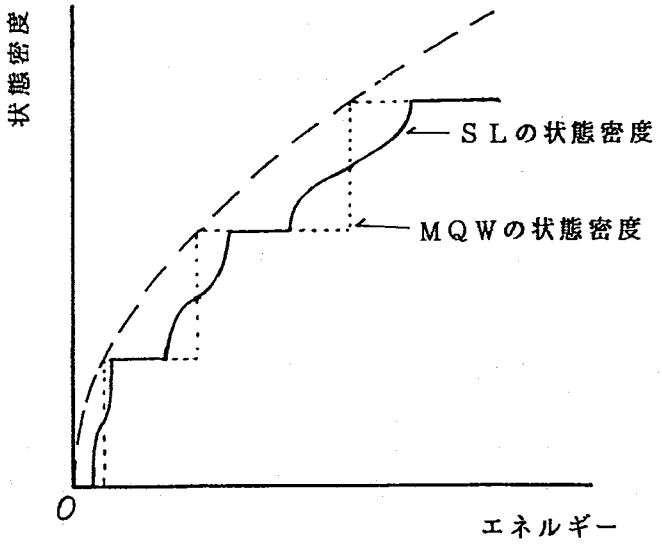


図 2.3 量子井戸における状態密度

を演ずる、電子・正孔の量子化について述べた。一方、赤外領域で光学的性質を大きく左右する光学格子振動についても、ＭＱＷ（ＳＬ）構造にすることでその特性に変化が生ずる。これは、ＭＱＷ（ＳＬ）構造を一つの結晶と考えた時、単位格子の大きさが、材料となったバルク物質の単位格子の大きさと異なることに由来する。ここで、ｚ軸方向にＭＱＷ（ＳＬ）を作製した試料を考える。ｚ軸方向に進む格子振動の分散関係を描くと、ｚ軸方向の波数空間が縮小しているので、格子振動が波数空間で折り返される。その結果、振動様式の個数が増加する。この効果は、格子振動の折り返し効果と呼ばれ、井戸層・障壁層の周期が数 nm 以下となったとき顕著に現れる。すなわち、超格子（ＳＬ）試料において観測される[9,10]。

１次元結晶による超格子をとりあげて、この現象を説明する。質量がそれぞれＭとｍである２種類の原子が、交互に間隔ａで並んでいる１次元結晶を考える。そのブリルアンゾーンは、$-\pi/2a \sim \pi/2a$ となり、格子振動の分散関係は図2.4の様になる。この時、振動数が高い分散関係を示す分枝を、光学モードといい、振動数が低い側の分枝を音響モードという。

次に、原子間隔がそれぞれ、a_A と a_B であるような、結晶Ａと結晶Ｂの２種類の一次元結晶からなる、１次元超格子を考える。結晶Ａと結晶Ｂをそれぞれ $2La_A$ と $2Na_B$ の長さごとに交互につなげて超格子を形成すると、単位胞のながさは $2(La_A + Na_B)$ と拡大するので、そのブリルアンゾーンは $-\pi/2(La_A + Na_B) \sim \pi/2(La_A + Na_B)$ と縮小する。この結果、光学および音響分枝の折り返しが生じて、振動モードの個数がふえる。GaAs/AlAs 超格子を

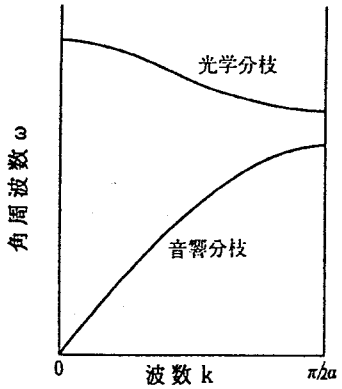


図 2.4 一次元結晶の格子振動の分散関係の一例

例にとり、この様子を示したのが図2.5である。図2.5では、GaAs/AlAs 超格子を、一次元結晶に単純化して格子振動の分散関係を計算している。GaAs 層と AlAs 層は、どちらも原子の個数が 8 であるとした。ブリルアンゾーンが縮小して、多数の振動モードが現れている。

通常のバルク材料では、キャリアのプラズマ振動による寄与を考えない時、赤外領域における角周波数ωの光に対する誘電率$\epsilon(\omega)$ の古典振動子モデルでの表現は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{S\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\nu\omega} \tag{2.3}$$

である[10]。ただし、ここで、ϵ_∞はωが十分大きい場合の誘電率、S は振動子強度、ω_{TO}は横光学格子振動周波数、νは横光学格子振動周波数に対するダンピングの大きさである。上述のように、MQW（SL）では、フォノンの折り返しの効果によって、格子振動のモードの数が増加するので、式 2.3とは異なる表式で誘電率が表されると考えられる[10]。また、式 2.3で表現できるとしても、バルクの場合とは、S やνなどの値が異なる可能性もある。これらの点については、第 6 、7 章で述べる。

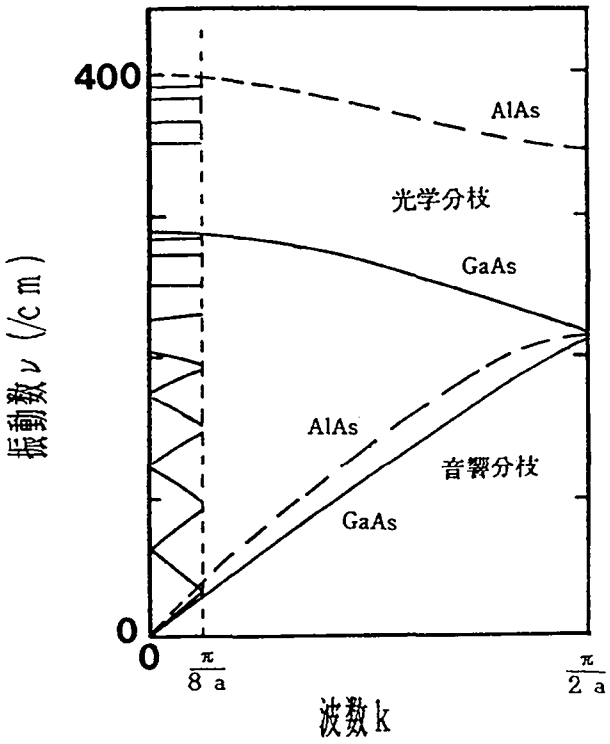


図 2.5 GaAs/AlAs 超格子における格子振動の分散関係の計算例。超格子を一次元結晶とみなして、超格子層の成長方向への波数を持つ格子振動の分散関係を求めた。GaAs 層と AlAs 層の厚さは 1.13nm である。

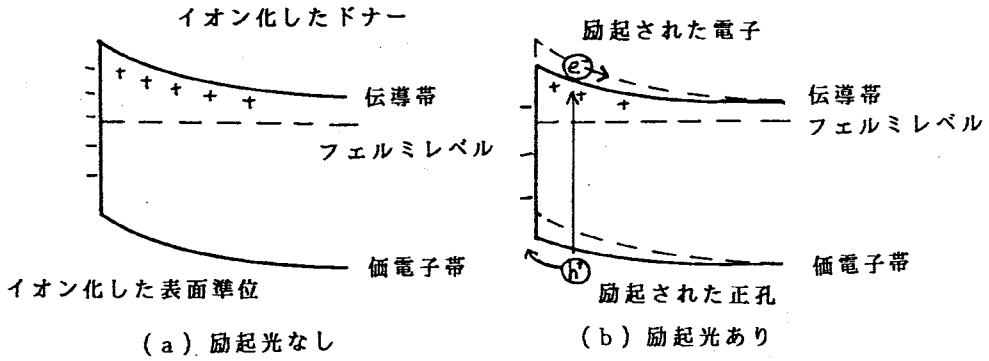


図 2.6 ＰＲ法原理図

2.3 フォトリフレクタンス（PR）法

ＰＲ法は、断続的に照射された励起光によって試料の誘電率に変調を与え、参照光によってそのときの反射率の変化割合の波長依存性を測定する手法[1,11]である。直接光学遷移の生ずる波長付近においてスペクトル構造があらわれる。ＰＲ法は、電場変調分光（エレクトロリフレクタンス：ＥＲ）法の一種とみなされており、スペクトル構造の解析に用いる理論式もＥＲ法の場合と同じ式である。これは、反射率の変化を生ずる変調機構が図2.6に示すように、「半導体表面に存在する表面空乏層の電界強度が、光励起された電子・正孔によって緩和されることによって電界変調が生ずる。この電界変調による誘電率の変化によって反射率の変化が生ずる。」と考えられている[11]ためである。

試料構造によっては、表面空乏層での電界ではなく、たとえばｐｎ接合などの接合部で生じている電界の変調による誘電率変化が原因である場合もある。いずれにせよ、試料内部になんらかの原因によって存在している電界場（built-in field：以下ＢＦ）が変調を受け、電界変調により引き起こされた誘電率変化によって反射率変化が生ずる。従って、ＰＲ法もＥＲ法と同様に、電場変調によって反射率の変化が誘起される[1,11]。

ＰＲ信号は反射率の変化割合として検出され、その強度は、垂直入射の場合次の式の様にかける。

$$\Delta R/R = \mathrm{Re}(c_1 \Delta\epsilon) \tag{2.4}$$

ここで、c_1は、参照光の入射角、試料の誘電率や試料のまわりの媒質の誘電率によって決定される定数、Re(x) は、複素数 x の実部を意味する。一般的にＰＲ信号は、価電子帯から伝導帯へ電子が遷移する遷移エネルギー付近で現れる[1,12]。誘電率の変化$\Delta\epsilon$は、参照光のフォトンエネルギーと、ＢＦ強度および励起光による電界変調の大きさの関数である。$\Delta\epsilon$は、電界による摂動を考慮することによって計算される。この時、ＢＦ強度と電界変調強度の大きさによって、後述のように式2.5で表現できる場合と、式2.8で表現できる場合とに分かれる。

ＢＦ強度および励起光による電界変調の大きさが十分小さい場合、Aspnes によって誘電

率変化の理論式が次のように与えられている[1,12]。

$$\Delta\epsilon = \sum_{j=1}^{p}\{A_j \exp(i\theta)(E - E_{g_j} + i\Gamma_j)^{-n_j}\} \tag{2.5}$$

ここで、A_jは信号振幅、θ_jは位相角、E_{g_j}は遷移エネルギー、Eは参照光のフォトンエネルギー、Γ_jはブロードニングファクタ、n_jは遷移が生ずるエネルギーでの結合状態密度に関係する定数である。下添字jはj番目の遷移を表す。ただし、遷移の生じている個数がp個であるとした。A_jは、電界強度の2乗と、価電子帯から伝導帯に電子が遷移する場合の遷移行列要素の大きさに比例する。θ_jは、位相定数であり、誘電関数の形状や電界分布などに依存する。また、Γ_jは、熱的効果や結晶の不完全性によって生ずるエネルギーのぼけに対応する。n_jの値は、結合状態密度の形状が3次元であれば2.5であり、2次元であれば3.0となる。

ただし、電界変調の大きさが十分小さいという条件は、電界強度Fが次の式を満たす場合に満たされる。

$$\{\frac{(eF\hbar)^2}{8\mu_j\Gamma_j}\}^3 < \frac{1}{3} \tag{2.6}$$

ここで、μは、電子と正孔の有効質量をそれぞれm_e、m_hと置いたとき、

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{m_{ej}} + \frac{1}{m_{hj}} \tag{2.7}$$

で与えられる。ここで、eは電子の電荷量である。

図2.7は、式2.5がどの様な関数であるかを示したものである。簡単のため$p = 1$とおき、$\Gamma = 1\mathrm{eV}$、$E_g = 0\mathrm{eV}$とおいた。θの値によって関数の形状が変化することが分かる。Aspnesによると、式2.5は誘電率の3次微分の形を与える[1,12]ので、式2.5を指して、Aspnesの3次微分関数表式（ＴＤＦＦ：Third Derivative Functional Form）と呼ぶこともある。

一方、電界強度が式2.6を満たさない場合は、フランツ・ケルディッシュ振動（ＦＫＯ）と呼ばれる、参照光のフォトンエネルギーに対して周期的な信号強度変化が得られる。ＦＫＯが生じている場合、すなわち、電界強度が大きい場合、誘電率の変化は、式2.8に示す理論式で表現される。[1]

$$\Delta\epsilon = \sum_{j=1}^{p}\left\{A_j(2\mu_j/\hbar^2)^{3/2}(\hbar\theta_j)^{1/2}[G(\eta_j) + iF(\eta_j)]\right\} \tag{2.8}$$

ここで、A_jは、価電子帯から伝導帯に電子が遷移する場合の遷移行列要素の大きさに比例する定数である。また、

$$\eta_j = \frac{E_{gj} - E}{\hbar\theta_j} \tag{2.9}$$

$$(\hbar\theta_j)^3 = \frac{(eF\hbar)^2}{2\mu_j} \tag{2.10}$$

$$F(\eta_j) = \pi\left\{Ai'^2(\eta_j) - \eta_j Ai^2(\eta_j)\right\} - (-\eta_j)^{1/2}u(-\eta_j) \tag{2.11}$$

$$G(\eta_j) = \pi\{Ai'(\eta_j)Bi'(\eta_j) - \eta_j Ai(\eta_j)Bi(\eta_j)\} + \eta_j^{1/2}u(\eta_j) \tag{2.12}$$

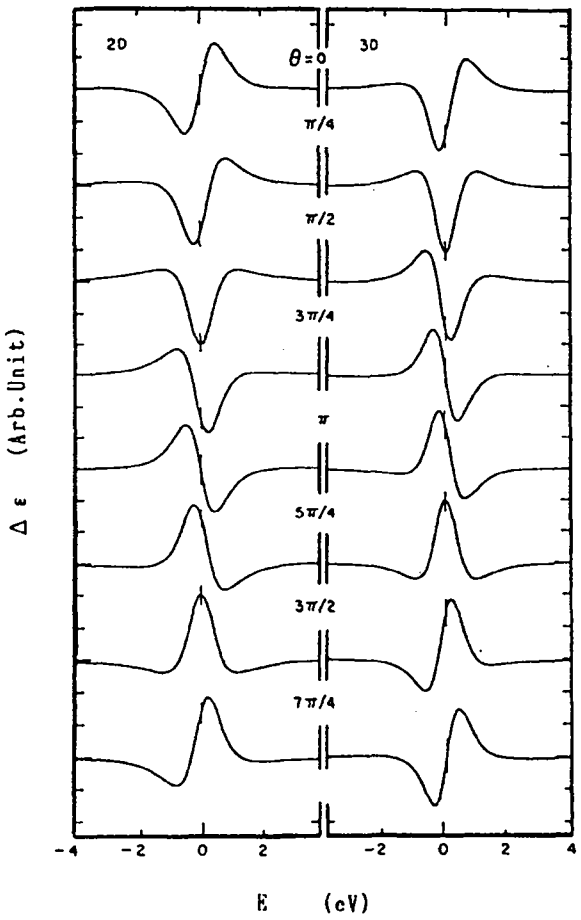


図 2.7 Aspnes の TDFF 式による誘電率変化の計算例

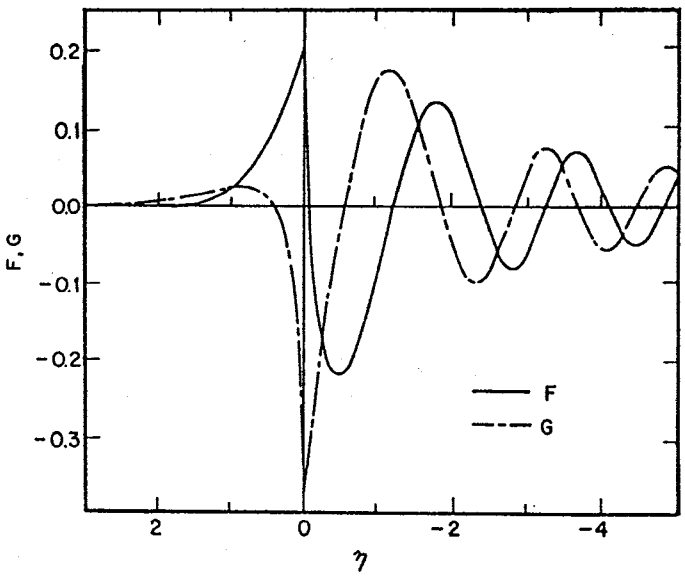


図 2.8 関数 $G(\eta)$ と $F(\eta)$

であり、$Ai(x)$ 、$Bi(x)$ はエアリー関数である。また、$u(x)$ はステップ関数である。電界強度が分かっている場合、ＦＫＯの振動周期から、有効還元質量μ_jの評価が可能である。なお、関数 $G(\eta)$ と $F(\eta)$ の変化の様子を図 2.8に示す。ＰＲ法を用いて、材料評価を行う場合は、式 2.4～式 2.12によって計算される理論値と実測値との比較によって、バンド幅等の必要な情報を得る。

先に述べたように、ＰＲ測定では、はじめにＢＦが存在し、励起キャリアでＢＦが緩和されることによって電界変調が生ずる。したがって、ＢＦの熱平衡状態における電界強度を F_0、励起光を照射したときの電界強度を $F_0+\Delta F$とおけば、ＰＲ信号は、

$$\frac{\Delta R}{R} = Re\{C_1[\Delta\epsilon(F_0) - \Delta\epsilon(F_0+\Delta F)]\} \tag{2.13}$$

と表すことができる。ＰＲ信号強度を決定する項の一つであるＢＦの強度や、電界変調の大きさは、測定試料によって異なり、同一試料においても表面の状態が異なれば信号強度・形状が異なるといった現象が表れる。これは、電界の変調は光励起キャリアの注入によって生ずるため、表面準位・不純物などの結晶欠陥の濃度分布によって変調強度が異なるためである。また、これらの結晶欠陥があれば、励起キャリアの捕獲・放出によって、励起光強度変化と電界強度変化の間に時間的なずれが生ずる。したがって、ＰＲ信号強度は、励起光強度・励起光の波長・チョッピング周波数・表面空乏層の電界強度等の関数となる。

以上の事は、ＰＲ法が表面付近の様々な情報を検出可能であることを示し、光浸入長の範囲でバルク半導体やＭＱＷ（ＳＬ）を評価する有効な手法である事を意味する。しかし、表面準位や他の結晶欠陥などの、様々な要因が絡み合っているためＰＲ法の変調機構は十分解明されていない。そのうえ、ＭＱＷ（ＳＬ）においては、電界変調にヘテロ界面の存

在が影響する。このように、ＰＲ信号を解釈する上で、不明の部分が多く、ＭＱＷ（ＳＬ）に於けるＰＲ法の変調機構を明らかにすることは急務の課題となっている。さらに、これまでは、式 2.4の C_1 についてあまり注目されなかった。ＭＱＷ（ＳＬ）試料では、各ヘテロ界面での反射光が干渉しあってＰＲ信号に影響を与えると考えられるので、C_1 はＭＱＷ（ＳＬ）を評価する上で重要なパラメータの一つとなる。この C_1 についても十分な考察が必要である。具体的には第３章以降に実験結果と共にその点について考察する。

2.4 フォトリフレクタンス（ＰＲ）法による実験方法

本研究で用いたＰＲ法の実験配置を図 2.9に示す[11]。変調を与える励起光源は、He-Ne イオンレーザ (発振波長 632.8nm 、NEC 製、GLG5360) または Ar^+イオンレーザ (発振波長 488.0nm 、NEC 製、GLG3201) を、オプティカルチョッパで断続光としたものを用いた。

反射率変化割合（ＰＲ信号）を測定する参照光は、７５０Ｗのタングステンランプからの光を焦点距離５０ cm の分光器（応用分光製、AIR-50 ）で分光したものを用いた。参照光を検出する光検出器は、Si のフォトダイオード（浜松フォトニクス製、S1336 ）を用いた。この時、光検出器の前面には、レーザの散乱光や他の迷光を排除するため、色ガラスフィルター（東芝製、R69 ）を置いた。

光検出器の出力は、ＯＰアンプを用いた電流電圧変換器を通したのち、ＤＣ出力成分は電圧計で、ＡＣ出力成分はロックインアンプ（ NF 製、NF5610 ）で検出した。その後、両成分ともペンレコーダ（グラフテック製、SR6335 ）に記録した。ここで、ＤＣ出力は反射率に相当し、ＡＣ出力は光変調によって生じた反射率変化に相当する信号である。

ペンレコーダに記録された信号は、デジタイザ（グラフテック製、マイタブレット）によりデジタル信号に変換し、コンピュータによって解析を行う。なお、ＰＲ信号は、ＡＣ成分をＤＣ成分で割り算を行って得られる。

試料に与える変調が参照光のスポットサイズ (2mm × 1mm) の範囲で均一に生ずるように、励起光のスポットサイズは直径４ mm とした。この励起スポット径であれば、レーザ光の空間的強度分布はガウシアン分布であるので、参照光が照射されている範囲で励起光度が実験精度の範囲で均一とみなすことができる。この時、励起光の励起強度は５０ mW/cm^2 以下になるように設定した。また、チョッピング周波数は、ＰＲ信号強度のチョッピング周波数を測定するときを除いて２００ Hz とした。

ＰＲ信号の測定範囲を次のようにして決定した。本研究で用いた試料は、２．１節で述べたように、GaAs/AlAs ＭＱＷ（ＳＬ）である。２．２節の計算によると、GaAs/AlAs ＭＱＷ層内の電子（正孔）について、一番低い量子化エネルギーを持つ量子化準位 1e（ 1H 、1L ）は、伝導帯（価電子帯）から 100meV 以下しか離れていない。GaAs のバンド端エネルギーは約 1.42eV であることを考慮すると、ＭＱＷ（ＳＬ）層の一番低い遷移エネルギーは、約 1.5eV である。したがって、これに対応する波長（約 830nm ）を中心として、750nm(約 1.65eV) から 920nm(約 1.35eV) の範囲でスペクトルを測定することとした。この範囲のＰＲ測定によって、試料からのスペクトルには、GaAs バッファ層からの信号、ＭＱＷ層内 1e1H 遷移からの信号、1e1L 遷移からの信号の少なくとも３つの信号が現れることが予想される[11]。

試料の評価は、前節に示した理論式（式 2.4〜式 2.13）によるＰＲスペクトルの計算値と、実測したＰＲスペクトルの値が最も一致するようにパラメータを与えることによって行う。低電界の式（式 2.5）を用いるか、FKO の式（式 2.8）を用いるかによって、得られるパラメータは若干異なる。本研究での理論式には、変調電界が低電界の場合の式 (Aspnes の TDFF[12]) を用いる。これは、試料に不純物を添加（ドープ）していないので、試料に存在している BF が、十分小さいと考えられるからである。すなわち、参照光のフォトンエ

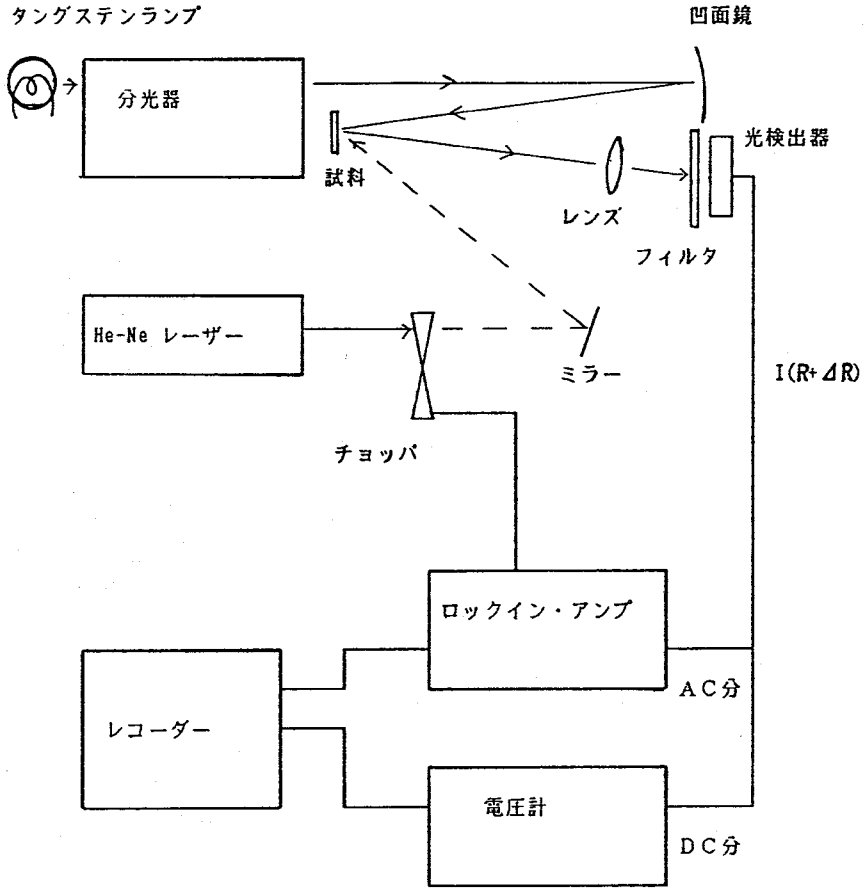


図 2.9 ＰＲ測定系。タングステンランプは 750W である。励起光源として Ar^+ レーザを使用することもあった。検出器で受けた信号の交流成分はロックインアンプで、直流成分は直流電圧計で増幅する。どちらの成分もレコーダに記録し、その後デジタイザでコンピュータに取り込む。

ネルギーがEである時のＰＲ信号（$\Delta R/R$）の表式として、

$$\Delta R/R = \mathrm{Re}\{C_1 \sum_{j=1}^{p} A_j \exp(i\theta_j)(E_{gj} - E + i\Gamma_j)^{-n_j}\} \tag{2.14}$$

を採用する。ここで、各パラメータの詳しい意味は、2.3 節で示したのでここでは省略する。

また、n_jについて、バッファ層からの信号に対して 2.5 、ＭＱＷ層からの信号に対しては 3.0 を採用した。また、量子井戸の波動関数が、隣合う井戸間で相互作用しているＳＬ構造からの信号に対しては、$n_j = 2.5$ とした。これは、第 2 章にも述べたように、$n = 2.5$ 、$n = 3.0$ は、電子（正孔）の状態密度がそれぞれ、3 次元的、2 次元的であることを示すからである[11,12]。今後、特に断わらない限り、式 2.14をＰＲスペクトル解析に用いる。

以上説明した光学系を用いて、ＰＲスペクトル測定を行い、その結果を理論式 2.14で解析する。試料の測定結果とその解釈は第 3 ～ 5 章に述べる。

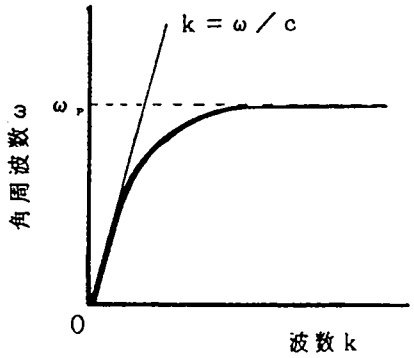


図 2.10 ＳＰの分散関係の一例

2.5 全反射減衰（ＡＴＲ）法

半導体・金属の表面には、表面の素励起と光が結合した表面ポラリトン（ＳＰ）が存在することが知られている[3]。表面ポラリトンは、表面付近にエネルギーが局在するという特徴を持つ。従って、表面に局在するＳＰを観測することで、試料の表面近傍の評価が可能となる。ところが、図2.10に示すＳＰの分散関係から分かるように試料表面・界面に光をあてても、ＳＰの波数が入射側の媒質中を伝搬する光に比べ大きいため、そのままではＳＰの励起・観測ができない。そこで、入射光の波数をなんらかの方法で大きくする必要がある。

全反射減衰（ＡＴＲ）法[2,3]は、この問題を解決できる測定法の一つである。この手法では、入射光が全反射しているプリズムの底面に試料を取り付け、反射光強度の波長もしくは入射角度依存性を測定する。このとき、プリズム底面のエバネセント波を通じて試料にエネルギーが吸収される場合、反射率低下が生ずる。この全反射からの反射率の減少が、吸収スペクトルとして評価されるので、ＡＴＲの名前がある。プリズムと試料の置き方には、クレッチマン（Kretschmann）配置[13]とオットー（Otto）配置[14]の２種類の配置がある。図 2.11(a) のようにプリズムと試料が接触しているものをクレッチマン配置、(b) の様に離れているものをオットー配置という。

クレッチマン配置では、試料膜厚が均一であるので、膜や表面物性を正確に測定できる。しかし、プリズム底面に試料薄膜を作製する必要があるため、対象物となる試料はプリズム上に蒸着やスパッタリング成長などが可能なものに限られる。一方、オットー配置では、どの様な試料でも測定できる。しかし、プリズムと試料の間の空隙を光の波長程度以下の大きさとし、かつプリズム底面の大部分で均一となる様に制御する必要がある。

ＡＴＲ法により、どの様に入射光の波数を大きくするかを説明する（図2.12参照）。誘電率ϵ_{in}の媒質中に置かれた誘電率$\epsilon(\omega)$ の半無限試料を考えた場合、その表面に存在するＳＰ

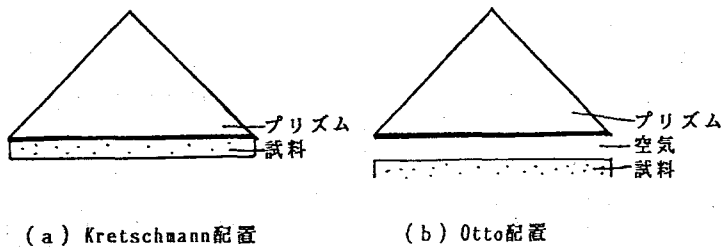


図 2.11 クレッチマン配置とオットー配置

の分散式は次のように与えられる[3]。

$$k_{\|}^2 = \frac{\omega^2\epsilon(\omega)\epsilon_{in}\{\epsilon(\omega)-\mu\epsilon_{in}\}}{c^2\{\epsilon(\omega)-\epsilon_{in}\}\{\epsilon(\omega)+\epsilon_{in}\}} \tag{2.15}$$

ただし、c は真空中の光速、μは媒質の透磁率である。この分散関係を示した一例が図2.12中の実線である。n を試料のまわりの媒質の屈折率とすると、媒質中での光は、$n\omega/c$ の破線の分散関係をもち、ＳＰの分散関係との交点は存在しない。すなわち、試料にそのまま光を照射した場合、ＳＰを励起することはできない。

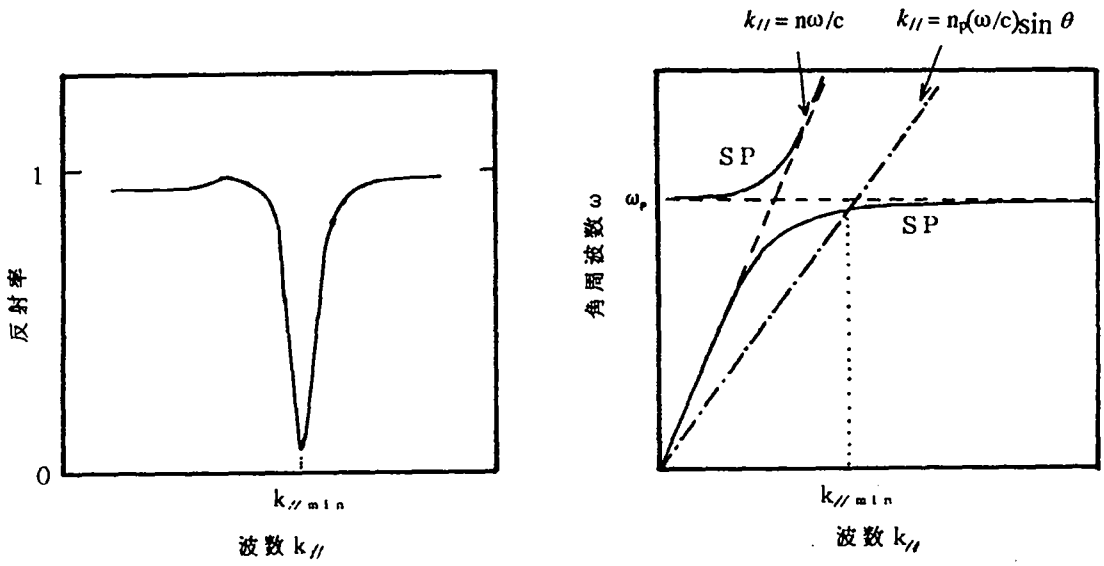
ここで、プリズムの屈折率を n_p、入射角をθ_iとすると、プリズム中での界面に平行な方向の光の波数ベクトルは、$k_{\|} = n_p(\omega/c)\sin\theta_i$(図2.12一点鎖線）となる。この時、$n_p$と$\theta_i$の値を選択することで、$k_{\|} > n\omega/c$（図中破線）とすることが可能である。試料が存在しない場合、全反射角より大きい入射角で入射した光はプリズム底面で全反射する。試料が存在する場合、ＳＰの励起条件を満たす $(\omega, k_{\|})$ に対応した (ω, θ_i) となると、プリズム底面の消衰波からＳＰへエネルギーが移り、図2.12(ａ）のように反射光強度は減少する。従って、ＡＴＲ法によって、ＳＰの励起・観測が可能となる。

ＳＰを観測するために $(\omega, k_{\|})$ の組を変化させる方法としては、θ_iを固定してωを変化させる周波数スキャン法、ωを固定してθ_iを変化させる角度スキャン法、$n_p(\omega/c)\sin\theta_i$が一定となるように$\theta_i$と$\omega$を同時に変える周波数・角度スキャン法の３つの方法がある。本研究では周波数スキャン法を用いてＡＴＲ測定を行った。

ここで、半無限試料を用いたオットー配置におけるＡＴＲ法による反射率の理論式の導出方針を示す。図2.13に示すオットー配置において、プリズム、空気、試料の誘電率をそれぞれ$\epsilon_p(=n_p^2)$、１、ϵ_mとする。また、試料の深さ方向にｚ軸の正方向をとり、空気層の厚さをｈとする。

プリズム側から振動数ωのＴＭ波（ｐ偏光波）を入射したとき、各媒質内での電界強度は、ｉ）プリズム内では、

$$\begin{aligned}\vec{E_i}+\vec{E_r} &= E_i(\vec{x}+\vec{z}\frac{-ik_{\|}}{k_{pz}})\exp\{-i(\omega t-k_{\|}x-k_{pz}z)\} \\ &+ E_r(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{k_{pz}})\exp\{-i(\omega t-k_{\|}x+k_{pz}z)\}\end{aligned} \tag{2.16}$$



(a) ATRスペクトル　　(b) SPの分散関係

図 2.12 SPの分散関係とATRスペクトル

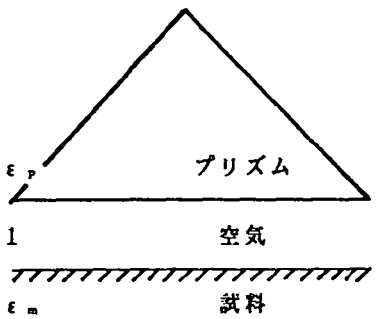


図 2.13 OTTO配置

となり、ii) 空気層内では、

$$\begin{aligned}\vec{E}_{gi}+\vec{E}_{gr} &= E_{gi}(\vec{x}+\vec{z}\frac{-ik_{\|}}{\beta})\exp\{-i(\omega t-k_{\|}x)+\beta z\} \\ &+ E_{gr}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\beta})\exp\{-i(\omega t-k_{\|}x)-\beta z\} \end{aligned} \tag{2.17}$$

となる。また、iii) 試料内では、

$$\vec{E_m}=E_m(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha})\exp\{-i(\omega t-k_{\|}x)-\alpha(z-h)\} \tag{2.18}$$

ただし、

$$\alpha = \sqrt{k_{\|}^2-\epsilon_m\omega^2/c^2} \tag{2.19}$$

$$\beta = \sqrt{k_{\|}^2-\omega^2/c^2} \tag{2.20}$$

$$k_{pz} = \sqrt{\epsilon_p\omega^2/c^2-k_{\|}^2} \tag{2.21}$$

で表される。$z=0,h$ において、電束の界面に垂直な成分の連続と、電界の界面に平行な成分の連続という境界条件を用いると、反射率Rは、

$$\begin{aligned} R &= \left|\frac{-E_r}{E_i}\right|^2 \\ &= \left|\frac{r_{pv}(\alpha+\epsilon_m\beta)+(\epsilon_m\beta-\alpha)\exp(-2\beta h)}{(\alpha+\epsilon_m\beta)+r_{pv}(\epsilon_m\beta-\alpha)\exp(-2\beta h)}\right|^2 \end{aligned} \tag{2.22}$$

$$r_{pv} = \frac{k_{pz}-i\epsilon_p\beta}{k_{pz}+i\epsilon_p\beta} \tag{2.23}$$

と表現される。

式 2.22と式 2.23より、反射率Rの最小値を与える $k_{\|}$やωは、式 2.22の分母の実数部を0あるいは最小とするような値となる。プリズムが十分遠い ($\exp(-2\beta h) << 1$) 場合、式 2.22の分母を0とするような $k_{\|}$、ωは、空気と媒質界面に存在するＳＰの分散関係式を満たす[3,7]。すなわち、プリズムを遠くに置くことにより、ＡＴＲスペクトルに現れる反射率の最小値を与える $k_{\|}$、ωを、空気・媒質界面のＳＰの分散関係式から与えられる $k_{\|}$、ωに近づけることができる。つまり、ＡＴＲ法によって、ＳＰの励起と観測ができる。

金属薄膜の評価法として、ＡＴＲ法はよく用いられている[3]。これは第一に、ＳＰは表面に局在するため、他の光学的手法に比べて、表面数nm以下の厚さの情報が容易に得られることが理由である。次に、金属においてはプラズマ振動周波数ω_pが高いために、可視光でプラズモンと結び付いたＳＰ（表面プラズモンポラリトン）が観測できることがあげられる。可視光領域では、目視で光路の確認ができる上、光学素子（レンズ、偏光子等）の価格が安価である。さらに、光源として、周波数純度と平行度の高く、安価な可視の気体レーザーを用いることができる。レーザー光以外の光源を用いる場合、周波数純度と平行度を高くすると光強度が小さくなるので、特別な工夫が必要となる。

赤外領域において半導体試料に存在する代表的な表面の素励起は、プラズモンと光学格子振動（光学フォノン）である[3]。すなわち、赤外域における半導体のＳＰは、プラズモンと光の結び付いた表面プラズモンポラリトンか表面フォノンポラリトンが良く観測される。プラズマ周波数ω_pは、キャリア密度に強く依存する。半導体におけるキャリア密度は、金属のキャリア密度に比べかなり小さいので、ω_pは赤外領域となる。それゆえ、表面プラズモンポラリトンも赤外領域でなければ観測されない。一方、表面フォノンポラリトンが存在できる周波数領域は、横光学フォノン周波数ω_{TO}と縦光学フォノン周波数ω_{LO}の周波数の間、すなわち$\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$を満たす周波数に限られる。また、ほとんどの半導体試料に於いて、ω_{TO}とω_{LO}は、500cm^{-1}以下の周波数（光の波長では２０μｍ以上）に存在する。以上のような周波数の制限と、赤外用プリズムが高価であるためとで、これらの赤外領域のＳＰを表面分光に応用する試みはあまり行われていない。

ＭＱＷ（ＳＬ）は基板上に半導体超薄膜を成長させるという手法をとるので、試料から数百ｎｍから数μｍの深さしかない。したがって、2.2節に述べた、ＭＱＷ（ＳＬ）特有のキャリアの動きや、格子振動モードなどの情報を得るためには、薄膜評価に適しているＡＴＲ測定法は有効な手法であると考えられる。

2.6 全反射減衰（ＡＴＲ）法による測定

本研究ではＡＴＲ法の配置として、プリズムと試料の間に空隙があるオットー配置[14,15]を用いる。オットー法は既に存在している試料にプリズムを近づける事で実現可能な方法である。この配置では空隙の幅は未知数となる。オットー配置を用いた理由は、

1. すでに作製されているＭＱＷ(ＳＬ)を、再度プリズム上に蒸着してＭＱＷ(ＳＬ)を作ることが不可能であること、

2. プリズム（ＫＲＳ－５）上に、GaAs/AlAs ＭＱＷ(ＳＬ)をエピタキシャル成長できないこと、

の２つによる。

本来ならば、プリズムを基板としてＭＱＷ（ＳＬ）を作製し、クレッチマン配置によりＡＴＲ測定を行うのが最も望ましい。ところが、ＭＱＷ(ＳＬ)構造をプリズム上に作製するためには、プリズムの材質とＭＱＷの各層の結晶の格子定数がほとんど一致する必要がある。今回用いたプリズムの材質であるＫＲＳ－５は、この条件を満たしていない。それでもなお、ＫＲＳ－５を用いた理由は、GaAs と AlAs の光学格子振動の対応する周波数領域[2]において透明で、現在入手が容易な光学材料はＫＲＳ－５とＣｓＩしかなく、しかも取扱いがより容易なものはＫＲＳ－５であったためである。

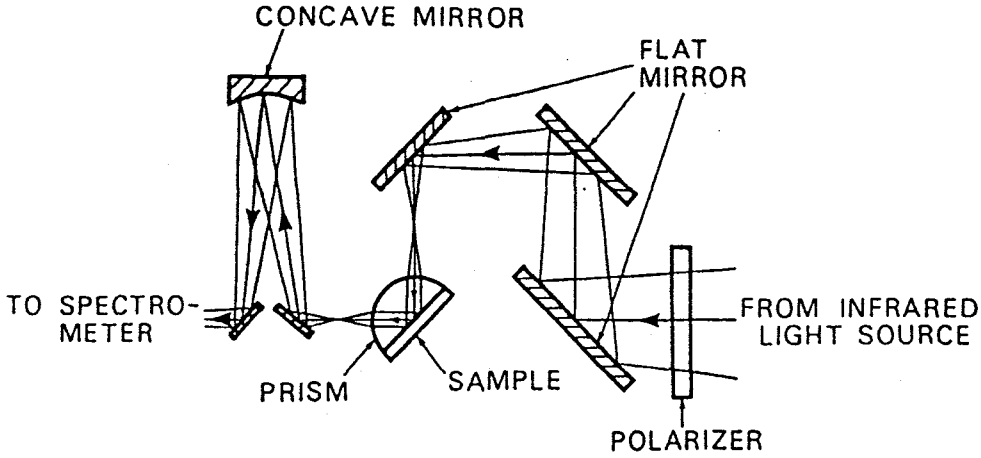
一方、プリズムと試料の間の空隙は、３μｍの厚さのマイラフィルムに光学窓をあけたもので作った。試料をプリズムに押し付ける時に、このフィルムをはさむことで、光学窓のある部分で３μｍの空隙ができる。ただし、空隙の厚みは、フィルムと試料の間にゴミをはさんだり、押し付け強度が十分でなかったり、あるいは逆に押しつけが弱すぎたりすることで、３μｍちょうどにならないことも有り得る。

ＡＴＲスペクトルをとる手法として、入射角をある角度に固定し、反射率の周波数依存性を測定する周波数スキャンＡＴＲ法を採用した。赤外分光光度計（日立２７０－５０形）を用いて、波長スキャンＡＴＲ測定を行うため、ＡＴＲ装置（日本分光ＡＴＲ－３型：図 2.14）を、赤外分光光度計の試料室内に装着した。

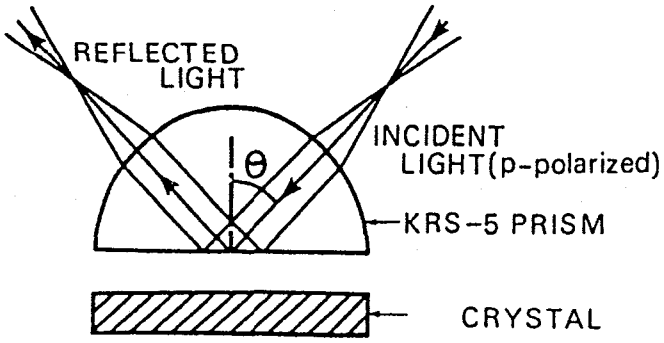
このＡＴＲ装置は、分光光度計内蔵の光源からの光が、プリズム内部で平行になるように設計されている。また、偏光方向の切り替えは、グリッド偏光子を用いた。なお、スキャンされる周波数の範囲は２５０から６００ cm^{-1}とした。これは、GaAs と AlAs の光学格子振動が約２７０から約４００ cm^{-1}の間に存在する[6]ので、この付近において、光学格子振動によるＳＰが観測されることが期待される[3,16]ためである。

試料の評価は、空隙の厚みや試料の誘電率等を変数とした理論ＡＴＲスペクトルと、実験で得られたＡＴＲスペクトルを合わせることで行われる。ここで、ＭＱＷ試料における理論ＡＴＲスペクトルの計算法について方針と結果のみ述べる。なお、計算の詳細は付録Ａに示す[15,16]。

ＡＴＲ配置と、座標の関係を図 2.15のようにおく。ここで、簡単のためにプリズム、空気層、GaAs 層、AlAs 層、基板の誘電率をそれぞれ、ϵ_p、ϵ_g、ϵ_A、ϵ_B、ϵ_Sとする。また、プリズム、空気層、試料の位置関係は、$z < -d_g$がプリズム、$-d_g < z < 0$ が空気層、$0 < z$が



（a）ＡＴＲ測定装置



（b）プリズムと試料

図 2.14 ＡＴＲ装置。プリズムは、KRS-5 で作製された半円柱プリズム。光学系とプリズムの半径は、プリズム底面において入射光が平行となるように設計されている。試料はプリズム底面へ、光学窓を開けた 3 μm 厚のマイラーフィルムを間に挟み押しつける。

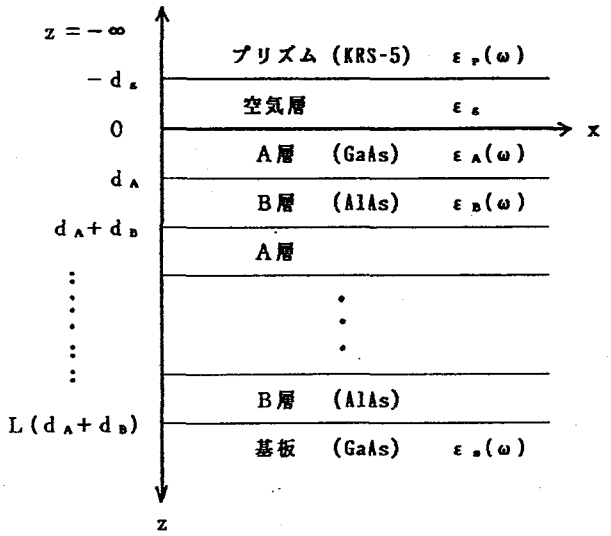


図 2.15 ＡＴＲ配置と座標の関係

試料であるとする。また、GaAs 層と AlAs 層の厚さをそれぞれ、d_Aと d_Bとする。GaAs 層と AlAs 層を合わせた層の数をＰとする。プリズム内には入射光と反射光が存在しており、ｘ－ｚ平面上の角周波数ωの入射光は、プリズム側から入射角θで入射される。入射光の偏光はＴＭ（すなわちｐ）偏光である。一方、基板内にも波が存在していると考える。このとき、空気層、GaAs 層、AlAs 層内にはそれぞれ、ｚの正の方向に進む波と、負の方向に進む波が存在する。

この時、入射光の波数のプリズム底面に平行な成分 $k_{\|}$は、光速をｃとおくと、

$$k_{\|} = \sqrt{\epsilon_p}(\omega/c)\sin\theta \tag{2.24}$$

と与えられる。したがって、プリズム内で垂直な波数成分 k_zは、

$$k_z = \sqrt{\epsilon_p\omega^2/c^2 - k_{\|}^2} \tag{2.25}$$

となる。ここで、空気層、GaAs 井戸層、AlAs 障壁層、基板でのｚ方向への電磁波の減衰および伝搬を表す減衰定数をそれぞれ、α_g、α_A、α_B、α_Sとおけば、

$$\alpha_j = \sqrt{k_{\|}^2 - \epsilon_j\omega^2/c^2} \tag{2.26}$$

となる。ただし、$j = g$、A、B、Sである。また、各界面の境界条件として、電界の接線方向成分の連続と、電束のｚ方向成分の連続を用いる。

以上の式を用い、各電界強度間の関係式を行列の形で表現して、反射光強度と入射光強度との関係を求めることで反射率、すなわちＡＴＲ信号強度が計算される。付録Ａの結果から、ＡＴＲ信号強度Ｒは次のように与えられる。

$$R = |N/D|^2 \tag{2.27}$$

ただし、

$$
\begin{aligned}
N &= \epsilon_A\alpha_g\{E^+\exp(\alpha_g d_g) - E^-\exp(-\alpha_g d_g)\}(MF' + M'F) \\
&+ \epsilon_g\alpha_A\{E^+\exp(\alpha_g d_g) + E^-\exp(-\alpha_g d_g)\}(L_e F' + L_e' F) && (2.28) \\
D &= \epsilon_A\alpha_g\{E^-\exp(\alpha_g d_g) - E^+\exp(-\alpha_g d_g)\}(MF' + M'F) \\
&+ \epsilon_g\alpha_A\{E^-\exp(\alpha_g d_g) + E^+\exp(-\alpha_g d_g)\}(L_e F' + L_e' F) && (2.29) \\
E^+ &= \epsilon_p\alpha_g + i\epsilon_g k_z && (2.30) \\
E^- &= \epsilon_p\alpha_g - i\epsilon_g k_z && (2.31) \\
F &= (\epsilon_s\alpha_A L' - \epsilon_A\alpha_s M')\exp(\lambda 2L) && (2.32) \\
F' &= (-\epsilon_s\alpha_A L + \epsilon_A\alpha_s M)\exp(-\lambda 2L) && (2.33) \\
L_e &= \exp(-\alpha_A d_A) - \frac{(1 - \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B})\{1 - \exp(-2\lambda + \alpha_B d_B - \alpha_A d_A)\}}{(1 + \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B})\{\exp(-\alpha_A d_A) - \exp(-2\lambda + \alpha_B d_B)\}} && (2.34) \\
L_e' &= \exp(-\alpha_A d_A) - \frac{(1 + \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B})\{1 - \exp(2\lambda - \alpha_B d_B - \alpha_A d_A)\}}{(1 - \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B})\{\exp(-\alpha_A d_A) - \exp(2\lambda - \alpha_B d_B)\}} && (2.35) \\
M &= L_e - 2\exp(-\alpha_A d_A) && (2.36) \\
M' &= L_e' - 2\exp(\alpha_A d_A) && (2.37)
\end{aligned}
$$

ここで、λは、正の実数か正の実数部を持つ複素数で、ＭＱＷ（ＳＬ）層内に電磁波が存在するための条件式、

$$
\begin{aligned}
(\epsilon_A^2\alpha_B^2 &+ \epsilon_B^2\alpha_A^2)\sinh(\alpha_A d_A)\sinh(\alpha_B d_B) \\
&+ 2\epsilon_A\epsilon_B\alpha_A\alpha_B(\cosh\alpha_A d_A\cosh\alpha_B d_B - \cosh 2\lambda) = 0 && (2.38)
\end{aligned}
$$

を解くことによって求められる。

ＡＴＲスペクトルは、それぞれの周波数について、以上の式を用いてＡＴＲ信号強度を計算することにより求められる。この時、空気、プリズム、基板のそれぞれの誘電率と GaAs 層の厚さ AlAs 層の厚さは分かっている。従って、未知数は、GaAs 層と AlAs 層の誘電率および、空気層の厚さとなる。

赤外領域においてプラズマ振動の項を無視したとき、バルクの GaAs と AlAs の誘電率は、周波数に対して式 2.3で表される関数である。ＭＱＷ（ＳＬ）での GaAs 層と AlAs 層の誘電率は、バルクの場合と同様に、周波数に対してなんらかの関数となるはずである。本研究では、フォノンの折り返しの効果[10]が無視できるＭＱＷ試料に対して、式 2.3の表式を用いることができると考えた。また、フォノンの折り返しを考慮する場合は、複数の振動子を持つ表式の誘電率[10]を用いた。これについては、第７章で触れる。

2.7 まとめ

本章では、ＭＱＷ(ＳＬ)試料の性質と、ＰＲ法およびＡＴＲ法について述べた。測定対象として３種類のＭＱＷ(ＳＬ)試料を取り上げた。それらは、井戸層幅と障壁層幅が同じGaAs/AlAs ＭＱＷ(ＳＬ)試料であり、それぞれ周期長（井戸層幅と障壁層幅の和）が異なる。ＭＱＷ（ＳＬ）試料では、バルク試料とは異なった光学的性質を持つ。これは、バンド端付近では、キャリアの閉じ込めの効果が生じ、赤外領域では、格子振動の折り返しの効果が生ずるためである。

ＰＲ法とＡＴＲ法は、非接触・非破壊の特性評価技術である。ＰＲ法とＡＴＲ法はＭＱＷ（ＳＬ）の評価に向いた手法である。それぞれの手法の特徴によって、ＰＲ法とＡＴＲ法の測定波長域は異なる。ＰＲ法は、バンド端付近の波長域となり、ＡＴＲ法は遠赤外領域となる。ＰＲ法は、半導体ＭＱＷ（ＳＬ）の評価技術としてよく用いられているが、その変調機構など未だ解明されていない。一方、ＡＴＲ法は、これまで半導体評価には余り用いられなかった。しかし、薄膜の評価技術として優れた特徴を持つので、ＭＱＷ（ＳＬ）に向いた手法であると考えられる。

ＰＲ法の測定配置は、特別な光学素子は必要なく標準的な手法を用いた。励起光源として、Ar^+イオンレーザまたはHe-Neレーザを用いた。スペクトルを測定した範囲はバンド端エネルギー付近である。また、ＰＲ信号を解析する理論式として、AspnesのTDFFを用いた。

ＡＴＲ法においては、KRS-5で作られた半円筒形プリズムを用いたオットー配置を採用した。空隙の厚み約３μmであり、周波数スキャン法によってスペクトルを測定した。なお測定範囲は250cm^{-1}から600cm^{-1}である。また、ＡＴＲ信号を解析するにあたって、用いる理論式を示した。

ＰＲ法およびＡＴＲ法による、ＭＱＷ（ＳＬ）試料に対する測定結果と結果の解釈・考察については、次章以下で述べる。

参考文献

1 D. E. Aspnes, Handbook on Semiconductrs, vol.2, ed. T.S.Moss, volume ed. M. Balkanski, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980) p.111.

2 N.J.Harrick, Internal Reflectance Spectroscopy (Harrick Scientific Corp., Ossining, N.Y. 1979).

3 Surface Polaritons, eds. V.M.Agranovich and D.L.Mills, (North- Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982).

4 日本物理学会編、半導体超格子の物理と応用（培風館、東京、1984）

5 R.C.Miller, D.A.Kleinman, and A.C.Gossard, Phys. Rev., B29, 7085 (1984).

6 S.Adachi, J.Appl.Phys., 58, R1(1895).

7 W.S.Fu, G.R.Olbright, A.Owyoung, J.F.Klem, R.M.Biefeld, and G.R.Hadley, Appl. Phys. Lett., 57, 1404(1990).

8 岡本　紘、超格子構造の光物性と応用（コロナ社、東京、1988）.

9 C.Colvard, T.A.Gant, M.V.Klein, R.Merlin, R.Fischer, H.Morkoc, and A.C.Gossard, Phys. Rev., B31, 2080(1985).

10 N.Raj, and D.R.Tilley, in Chap.7, The Dielectric Function of Condensed Systems, eds. L.V.Keldysh, D.A.Kirzhnitz, and A.A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1989)p459.

11 O.J.Glembocki, B.V.Shanabrook, N.Bottka, W.T.Beard, and J.Comas, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE, Bellingham, 1985) 524, 86.

12 D.E.Aspnes, Surf. Sci., 37, 418(1973).

13 E.Kretschmann, Z. Physik, 241, 313(1971).

14 A. Otto., Z. Physik, 216, 398(1968).

15 M.Haraguchi, M.Fukui, and S.Muto, Phys. Rev., B41, 1254(1990).

16 Y.Nagano, K.Matsugi, M.Haraguchi, and M.Fukui, J. Phys. Soc. Jpn., 58, 733(1989).

第3章

フォトリフレクタンス法によるバッファ層内の電界強度の評価

3.1 序論

この章では、2つのことを行う。一つはGaAs/AlAs MQW試料のバッファ層にかかっている電界強度について、PRスペクトルの形状より評価を試みること、もう一つは、その過程に於いて代表的なPRスペクトルを示し、その信号がどの様な遷移に由来するのかを明らかにすることである。

MQW試料では、第2章で示したように、電子・軽い正孔間遷移と電子・重い正孔間遷移の2つは、異なった遷移エネルギーをもつ。また、MQW層は等価的なバンド端がGaAsよりも高エネルギー側に存在するので、GaAsのバンド端に相当するフォトンエネルギーでMQW層は透明となる。従って、GaAsバッファ層からの信号も、MQW層を通して観測できる。故に、MQW試料では、バンド端のフォトンエネルギー付近に、複数の遷移が存在する。PRスペクトルは、複数の遷移による信号が重なり、興味深い形状になる[1-3]。

以前から、MQW試料において、バッファ層からのPRスペクトルの形状が、AspnesのTDFF理論で計算された形状と一致しないことが知られていた[1-3]。TDFF理論は前述した通り、変調電界強度が小さい場合のものである。この不一致は、変調電界強度がTDFF理論の適応範囲を越えたためと考えて、バッファ層からのPRスペクトルの解析を行う[4]。これまで、変調電界強度が大きい場合は、FKOの式が使用されていた。しかし、FKOの式を用いると、計算に時間がかかってしまう。そこで、変調電界強度が大きい場合に、計算が容易な評価式が望まれていた。ここでは、(1) TDFFの理論から出発して、TDFFの場合よりもより強い変調電界範囲で用いることのできる理論式(M-TDFF)を導出し、(2) 導出された式によってPR信号を評価し、変調電界強度を見積ることを行う。

なお説明の都合上、まず、MQW試料の代表的なPRスペクトルを示し、どの様な遷移に由来するのかを明らかにすることを行う。次に、バッファ層にかかっている電界強度について、PRスペクトルの形状より評価を試みる。

表 3.1 ＰＲスペクトルから得られた遷移エネルギとブロードニングエネルギー

Transition mark	Transition energy (eV)	Broadening energy (meV)	Transition
D	1.420	15	GaAs substrate
C	1.440	15	GaAs buffer
B	1.478	9	1e1H
A	1.493	9	1e1L

3.2 GaAs/AlAs 多重量子井戸試料の代表的フォトリフレクタンススペクトル

図 3.1に、GaAs/AlAs ＭＱＷ試料（井戸幅 10.2nm ）のバンド端付近における代表的なＰＲスペクトルを示す[4]。図中の破線は、第２章に示した Aspnes の TDFF の式を用いて、各パラメータを動かし、最も一致するようにスペクトルを計算（ベストフィット）した結果である。この時、遷移の数を４つとしている。このベストフィットの結果から、図 3.1に示すフォトンエネルギーの範囲では、スペクトルは少なくとも４つの遷移によって構成されていることが分かる。ここで、４つの遷移に対して高エネルギー側から、Ａ、Ｂ、Ｃ，Ｄと記号を割り当てておく。理論スペクトルを実験スペクトルに一致させることから得られたＡからＤの遷移エネルギーと、ブロードニングファクタを表 3.1に示す。Aspnes の TDFF を用いた理論ＰＲスペクトルと実測ＰＲスペクトルとの比較によって得られた遷移エネルギーとブロードニングエネルギーである。表中の"Transition mark"は、図 3.1の図中の記号と対応している。Transition は、試料内で生じている遷移との対応関係を示す。

次に、表 3.1に示した４つの遷移の同定を行う必要がある。基本的には、第２章２．２節に示した手順で計算したＭＱＷ試料の量子準位間遷移エネルギー（表 3.2）と、ベストフィットから得られた遷移エネルギーとの比較によって、それぞれの遷移の同定を行った。表 3.2において、励起子束縛エネルギーの値は文献[7]によった。量子井戸内における、伝導帯電子、価電子帯の重い正孔および軽い正孔の量子化準位で最も低いエネルギーを持つものが、それぞれ１ｅ、１Ｈおよび１Ｌである。補正後のエネルギー（右端）は、井戸層のバンド端幅を 1.440eV とおいて計算された量子準位間遷移エネルギーから、励起子の束縛エネルギーを引いたものである。遷移エネルギーの大きさに着目すると考慮すべき遷移について次のようにまとめられる。

1. ＡとＢの遷移エネルギーは、それぞれ量子井戸中の 1e1L 、1e1H の遷移エネルギーに近い。なお、第２章で述べたように、番号の異なる量子準位間（たとえば 1e2H ）の遷移は、遷移確率がほとんど０に近いので考慮の対称から除外される。

2. 最も低エネルギー側のＤの遷移エネルギーは、GaAs のバンド端遷移エネルギーとほ

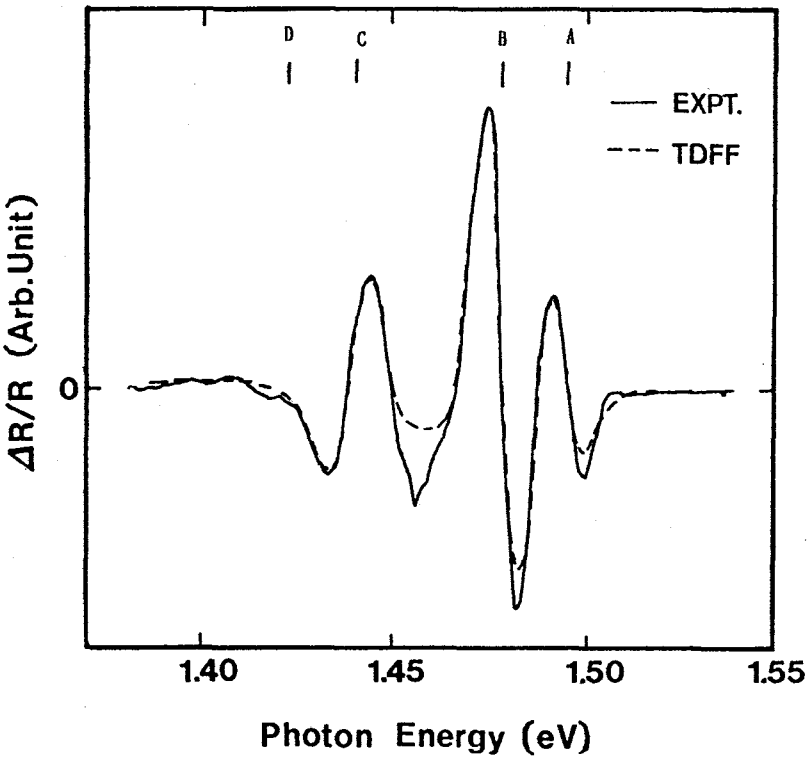


図 3.1 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料（井戸幅 10nm ）のＰＲスペクトル。実線は測定結果。破線は TDFF による理論計算スペクトル。図上部に示すマーク (A,B,C,D) は、ベストフィットによって得られた遷移エネルギー

表 3.2 ＭＱＷ内の量子準位間遷移エネルギーの計算値と励起子束縛エネルギー

Transition	Transition energy (eV)	exciton binding energy [7](meV)	corrected transition energy (eV)
GaAs Band edge	1.424	-	1.440
1e1H	1.474	9	1.481
1e1L	1.493	10	1.499

ぼ同じである。

3. Ｃの遷移エネルギーについては、近いものは存在しない。

以上の特徴から、同定を行った。

ＡとＢの遷移エネルギーは、1e1L・1e1H の量子化準位間遷移エネルギーの計算結果に比べ、それぞれ 3meV と 4mev 高エネルギー側にあるが、近い値となっている。かつ、ＡとＢの遷移エネルギーの差（15meV）も、1e1H と 1e1L の遷移エネルギーの計算結果の差（19meV）とは、4meV 異なるのみである。ＡとＢの同定について、それらの信号強度比も参考になる。というのは、1e1L、1e1H の遷移に由来する信号強度の比は、その遷移確率の計算から約１：３であると予測されている[1]からである。ＡとＢの信号強度比は１：２．５であり、この値に近い。従って、遷移エネルギーと信号強度比から考えて、ＡとＢはそれぞれ 1e1L、1e1H に対応すると結論される。Ｄについては、試料は GaAs 基板上に作られた GaAs/AlAs ＭＱＷであることを考慮すれば、遷移エネルギーの値から、基板かバッファ層の GaAs バンド端遷移に由来すると考えられる。Ｃの遷移エネルギーは、GaAs のバンド端のエネルギーとは 16meV の差があり、その相違が大きすぎる。また、量子準位の遷移エネルギーとしては余りに差が小さすぎる。他の研究者による GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ ＭＱＷについてのＰＲ測定結果の報告[5]を見ると、Ｃと同様に、GaAs バンド端でもなく、量子準位でもない遷移による信号が観測されている。それらの報告では、この遷移は、Al をドープするつもりでなかった GaAs 部分に、Al が取り込まれてしまった $Al_xGa_{1-x}As$ のバンド端遷移であるとしている。本研究でもこの解釈に立ち、Ｃについてはもう少し詳細に検討する。

Ｃを $Al_xGa_{1-x}As$ のバンド端遷移に由来する信号であると考えると、遷移エネルギーの値から、Al の混晶比が 0.013 となる[6]。このような GaAs の AlAs との混晶化は、ＭＢＥ成長時において、真空室内にわずかに残留している Al が、GaAs 成長と共に取り込まれることによって生ずると考えられる。故に、この AlxGa1-xAs が試料に存在するところは、GaAs 基板以外の GaAs 井戸層・GaAs バッファ層が考えられる。しかしながら、GaAs 井戸内では、電子（あるいは正孔）は量子化され、伝導帯の底（あるいは価電子帯の頂上）に存在できない。つまり、伝導帯の底（あるいは価電子帯の頂上）の状態密度は零となる。したがって、価電子帯の頂上と伝導帯の底との間の遷移、いわゆるバンド端遷移は生じず、量

子準位間の遷移が起こる。量子準位間の遷移エネルギーは、バンド端遷移エネルギより大きな値であるので、Cに相当する信号は観測されないことになる。一方、バッファ層中では量子準位が形成されていないので、遷移はバンド端遷移である。したがって、バッファ層になんらかの原因でAlがドープされ、$Al_xGa_{1-x}As$になったためバンド端エネルギーが大きくなったと考えた方が自然である。故に、信号Cは、バッファ層におけるAlGaAsのバンド端遷移による信号であると同定した。

また、1e1H・1e1Lの遷移エネルギーが計算値より約数meV大きいことも、Alの意図しないドープによって、井戸層を形成しているGaAsのバンド端エネルギーが大きくなってしまっているためであると解釈できる。バッファ層と同じ混晶比でAlが入っていると仮定すると、計算値とのずれは約10meVとなる。バッファ層と同じ混晶比としたのは、GaAs井戸層は、GaAsバッファ層と同一条件で作られているので、混晶比が変わる積極的な理由が存在しないためである。このずれ（約10meV）は、他の報告にあるように、量子井戸内の電子と正孔によってできる励起子の束縛エネルギーの影響であると結論付けられる[1-5]。文献によれば、井戸幅10.2nmの量子井戸における1e1Hと1e1Lの励起子の束縛エネルギーは、それぞれ約8meVと約10meV[7]であり、約10meVのずれとほぼ一致する。したがって、PRスペクトルで観測される1e1Lと1e1Hの遷移は、実際には、それぞれの励起子状態からの遷移であると結論付けられる。なお、これらの効果を取り入れた遷移エネルギーの計算値は、表3.2の右端に示す。

以上で、図3.1に示したPRスペクトルは、

1. Aは量子井戸内の量子準位間遷移1e1L、
2. Bは量子井戸内の量子準位間遷移1e1H、
3. Cはバッファ層のバンド端遷移、
4. Dは基板でのバンド端遷移、

の4つの遷移に由来する信号であることが示された。しかしながら、1.46eV付近で、計算されたスペクトルと実験で得られたスペクトルは、必ずしもよく一致していない。これについて、次節で考察を行う。

3.3 GaAsバッファ層に由来するフォトリフレクタンススペクトル

図 3.1では、フィッティングの結果が、1.46eV 付近で必ずしも実験結果と一致していない。遷移が5つあると仮定すると、うまく合わせることができるが、その場合、Al の濃度が異なる AlGaAs 部分が2箇所存在する必要が出てくる。この時、バッファ層から基板にかけて、濃度が異なる箇所が存在すると仮定することになるが、Al が異なった濃度でバッファ層・基板部分に混入する理由が存在しない。バッファ層は連続的に成長させるので、濃度が変化する場合は連続的な変化となるはずである。この時、バッファ層内で、バンド端エネルギーが連続的な変化をするので、ＰＲ信号はブロードな信号になると予想される。しかし、図 3.1の実験結果は、単一のバンド端遷移であることを示す鋭い信号となっている。以上のことより、図 3.1に示すＰＲ信号は、4つの遷移による信号が重なっているものと推定できる。

4つの遷移を仮定した場合は、信号Ｃ（つまりバッファ層からの信号）が、低電界変調によるものではないとするとうまく一致させることができる。信号Ｃの様なＰＲ信号は、変調電界強度かＢＦ（Built-in Field）電界強度が大きい場合に生ずる[1-3,8]。電界強度が大きいという前提のもとで、理論計算スペクトルと実測スペクトルを一致させる試みは、３．５節において再び行う。ここでは、バッファ層に、大きな電界強度がかかっているとした場合、どのような原因が考えられるかを検討する。原因としては、次の4つが考えられる。

1. バッファ層のドナー（またはアクセプタ）濃度が大きい。

2. ＭＱＷ層とバッファ層がＰＮ接合を形成している。

3. バッファ層と基板との界面でフェルミレベルのピンニングが生じている

4. ＭＱＷ層とバッファ層の界面でフェルミレベルのピンニングが生じている。

このような原因は、（Ａ）基板が半絶縁性の GaAs であること、（Ｂ）表面 GaAs 層のフェルミレベルは価電子帯の底から 0.8eV のところにある[9]こと、を考慮すると考えられ得ることである。

以下、１～４について考える。

１について：このとき、半導体表面の表面空乏層における電界強度が大きくなる。しかしながら、本研究で用いた試料では、バッファ層はドーピングされていないので、不純物濃度は大きくないと考えられる。従って、（１）の考えは却下する。

２について：ＭＢＥ法では、不純物を添加しなくとも残留不純物によって、キャリア密度 $10^{15}/cm^3$程度以下のｐ形かｎ形半導体となることが知られている[10]。一方、基板にとして用いた液体封止引き上げ法によって作製された GaAs には、炭素が不純物として混入していることが知られている[11]。炭素は、ＭＢＥ法による結晶成長時に熱が加わることで、バッファ層へ拡散によってドーピングされるようになる。この結果バッファ層がｐ形となる。GaAs/AlAs ＭＱＷ部分が全体としてｎ形半導体となったとすると、ＭＱＷ層がｎ形

で、バッファ層がｐ形のｐｎ接合が形成される。ｐｎ接合の接合面は、強い電界がかかっている。

３について：２で説明した炭素の拡散によって、バッファ・基板界面に炭素Ｃ濃度が異常に高い部分が生じ、ここでフェルミレベルのピンニング（固定化）が起こる。この結果、価電子帯から計ったフェルミレベル位置が、表面とバッファ・基板界面とで大きく異なり、強い電界がかかる。

４について：「ＭＱＷ層とバッファ層界面で、フェルミレベルのピンニングが生じている」と仮定するということは、「バッファ層のGaAs・ＭＱＷ層最後のAlAs障壁層の界面でフェルミレベルのピンニングが生じている」と仮定するのに等しい。この試料では、不純物が少ないので、界面でピンニングを生ずるためには、高濃度の界面準位が必要なためである。このことは、GaAs・AlAs界面は、格子定数が近いので良質なヘテロ界面が得られていることに矛盾する。したがって、（４）の考えも却下する。

すなわち、可能性として残ったのは、２と３である。２と３は、単独で起こるだけではなく、同時に起こっている可能性もあり、一概にどちらが原因であるかは現段階では不明である。

前節では、信号Ｃを、バッファ層におけるバンド端遷移に由来する信号と結論した。そして、遷移エネルギーが、GaAsのバンド端エネルギーより大きいのは、「ＭＢＥ法によるバッファ層成長時に、Al元素の意図しない混入によってAlGaAsが形成されている」からであるとした。これについてもう少し考える。ＭＢＥ法では、GaAs層とAlAs層の選択的な成長は、分子線源前のシャッターの開閉によって行う。従って、GaAs層成長時でもAl分子線源の温度は、Al原子が分子線源から真空室内へ飛びだすことができるほどの温度となっている。この時、分子線源からの輻射熱によって、シャッター付近が加熱され、シャッター付近に付着していたAl原子が再び真空室内へと飛び出すことが予想される。このことによって、Alの分子線源のシャッターがしまっていても、GaAs部分へのAlの混入が生ずると考えられる。

ＭＱＷ中のGaAs井戸層へのAl混入については以下のように考えられる。GaAs層成長時には、AlAs障壁層成長中に真空室内へ飛び出してきたAl原子の一部が、真空室内にとどまってしまう。このとき、成長の際にAl原子が取り込まれ、ここでもAlGaAs混晶化が生じてしまう。従って、GaAs井戸層も実際には純粋なGaAsから形成されているわけではではなく、AlGaAsから形成されている。

3.4 低電場変調理論の拡張

信号Cの様なＰＲ信号は、変調電界強度かＢＦ電界強度が大きい場合に生ずる[1-3,8]。この時は、Aspnes の TDFF で対象としている低電界変調電界強度のケースではないので、ＦＫＯの式によって信号を評価する。ＦＫＯの式で実際に評価するには、積分計算を必要とし計算時間がかかるという問題点がある。ＭＱＷ（ＳＬ）では、図 3.1のように複数の遷移による信号の重ねあわせとなる。複数の遷移に対して、コンピュータで理論スペクトルと実測スペクトルを一致させる場合、積分を用いた式を採用すると大幅に計算時間が増大する。評価式を簡略化できれば、計算時間は短縮され小型コンピュータでも解析が可能となる。ここではこの簡略化について述べる。

ＰＲは、電界変調によって、誘電率に変化を与え、それを反射率変化割合として検出する手法である。そこで、電界強度に依存した誘電率の表式から出発して、第２章の式 2.5に相当する、誘電率の変化分を表す式を導出すればよい。まず、直流電界Ｆが存在する時の、一電子近似によって得られる結晶の誘電率ϵについての表式は、次のように与えられる[8,12]。

$$\epsilon(E,\Gamma,F) = 1 \ + \ iQ\int_{B.Z.} d^3k \int_0^\infty ds \exp(-\Gamma s + iEs) \exp\{-i\int_{-s/2}^{s/2} ds E_{\rm cv}(k - eFs)\} \tag{3.1}$$

ただし、Ｅは、フォトンエネルギー、Ｆは、電界強度、Γ、Ｑ、$E_{\rm cv}$は、それぞれ、ブロードニングファクタ、遷移確率行列要素を含む定数、価電子帯と伝導帯間の遷移エネルギーであり、ｋは、電子と正孔のペアが持つ波数である。ここで、電界強度はバンド構造に変化を与えない範囲の強度としている。バンド構造に変化がなくても誘電率が変化する理由は、禁制帯の中に、電子や正孔の波動関数がしみ出して、実質的なバンド端幅が減少するためである。

ここで、誘電率変化を$\Delta\epsilon(F,\Gamma,E) = \epsilon(F,\Gamma,E) - \epsilon(0,\Gamma,E)$ とおけば、電界による誘電率の変化$\Delta\epsilon$は、

$$\Delta\epsilon = iQ\int_{B.Z.} d^3k \int_0^\infty ds \exp(-\Gamma s) \exp[is(E - E_{\rm cv})]\{\exp[-i(s\hbar\Omega)^3/3] - 1\} \tag{3.2}$$

ただし、

$$(\hbar\Omega)^3 = (eF\hbar)^2/8\mu \tag{3.3}$$

$$1/\mu = 1/m_{\rm e} + 1/m_{\rm h} \tag{3.4}$$

となる。ここで、E_gはバンド端遷移エネルギー、h はプランク定数、e は電子の電荷量、m_eは電子有効質量、m_hは正孔有効質量である。

式 3.2の積分を行う前に、$\exp\{-i(s\hbar\Omega)^3/3\}$ の項を、$(\hbar\Omega)^3$が十分小さいとして、

$$\exp\{-i(s\hbar\Omega)^3/3\} = 1 - i(s\hbar\Omega)^3/3 \tag{3.5}$$

と近似する。式 3.5を用いて積分を実行すると、第２章で示した Aspnes の TDFF の式（式 2.5）が得られる。この近似は、$|\hbar\Omega| < \Gamma/3$ の範囲で成立する。ところが、電界強度が

大きくなると、この近似が成立しなくなる。そこで、式 3.5の近似を、第 2 項までで打ち切らずに、第 4 項までで近似すると、

$$\exp\{-i(s\hbar\Omega)^3/3\} = 1 - i(s\hbar\Omega)^3/3 - (s\hbar\Omega)^6/(2!32) + i(s\hbar\Omega)^9/(3!33) \tag{3.6}$$

となる。

式 3.6を採用すると、バルクのΓ点 ($k = 0$) での遷移を想定した場合、$\Delta\epsilon$の表式は最終的に、

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= AF^2 \exp i\theta(E - E_g + i\Gamma)^{-2.5} \\ &+ AB_1F^4 \exp i\theta(E - E_g + i\Gamma)^{-5.5} \\ &+ AB_2F^6 \exp i\theta(E - E_g + i\Gamma)^{-8.5}\end{aligned} \tag{3.7}$$

と表現される。ここで、B_1, B_2は、μに関係した定数である。なお、導出は付録 B に示す。

式 3.7の第 1 項目は、Aspnes の TDFF とまったく同じである。第 2 項・第 3 項は、それぞれ電界強度の 4 乗および 6 乗に比例する。すなわち、電界強度が大きくなると第 2 項および第 3 項が急激に大きくなっていく。そのため、電界強度が小さいときは第 1 項が支配的であるが、電界強度が大きくなるにつれ、第 2 項が支配的となり、さらに第 3 項が支配的となっていく。式 3.7によって理論値と実験値のベストフィットを行えば、電界強度の評価ができる。この式 3.7は、Aspnes の TDFF の式と同様な道筋で導出を行っており、Aspnes の TDFF 式そのものが項の 1 つとして存在している。そこで、以下、式 3.7を M-TDFF (Modified-TDFF) と呼ぶ[4]。

3.5 バッファ層内の内蔵電界強度の評価

前節で導出した式3.7を用いて、図3.1の信号Cを再び評価した。遷移の数としては3.2節に示したように、4つの遷移を仮定した。ここで、信号Cに対する理論式としてM-TDFF（式3.7）を用い、他の信号（A、B、D）に対しては通常のTDFFを用いる。ベストフィットによって得られた理論曲線を図3.2(実線）に示す[4]。

新しく計算された理論曲線は、TDFFのみを用いた場合（図3.2の破線）にくらべ、よく一致していることが分かる。M-TDFFを用いて得られた信号Cの遷移エネルギーは、TDFFの場合と誤差の範囲で一致している。したがって、図3.2にしめす実験結果のＰＲスペクトル（点線）と計算結果スペクトル（実線）の比較から、スペクトルは4つの遷移を由来としている、信号Cの源であるバッファ層には、TDFFの適応範囲を越えた変調電界強度がかかっている、と考えて良いと結論できる。また、式3.7中の3つの項の強度比較をすると、第3項目が支配的である。3.3節に述べたように、3つの項の強度比較によって、変調電界強度を求めることができる。その結果、信号Cの源であるバッファ層に、約35kV/cmの電界が存在していることが分かった。信号Cは、バッファ層とＭＱＷ層の界面で反射された光の反射率変化割合信号であるので、バッファ層とＭＱＷ層の界面には、35kV/cmもの電界がかかっているということになる。

この強い電界の由来として、3.3節において、(i) n形ＭＱＷ層とp形バッファ層によるＰＮ接合の接合部分の電界、(ii) バッファと基板の界面のフェルミレベルのピンニング、を可能性のあるものとして挙げた。具体的な電界強度が得られたので、簡単なモデルを用いて、このどちらが原因となっているのか予想することができる。ただし、(i) 表面のGaAs層のフェルミレベルは、価電子帯の頂上から0.6eVのところにあること、(ii) 半絶縁性基板を用いているので、基板の十分深い部分では、真性半導体であること、の2つの条件を用いた。

はじめにｐｎ接合のモデルを考える。故意にドープしていない、GaAs/AlAs ＭＱＷ層のドナー濃度は、$10^{15}/cm^3$のオーダー以下である[10]ので、ここでのドナー濃度を$10^{15}/cm^3$とする。つぎに、バッファ層のアクセプタ濃度を$10^{14}/cm^3$と仮定すると[13]、ＭＱＷ層とバッファ層の界面には、約２５ kV/cmの電界がかかっていることが計算できる。一方、ファルミレベルのピンニングのみを考えると、約８ kV/cm以下の電界強度となる。従って、強い電界強度の由来としては、主として、ＭＱＷ層とバッファ層の間でｐｎ接合が形成されているためであると結論付けられる。これらの２つが同時に生じているとすれば、電界強度の計算値は実測値に近づく。

本研究で用いた試料は、GaAs/AlAs ＭＱＷ試料としては、ごく一般的な製法で作製された試料である。バッファ層中で、強い電界をもたらしたｐｎ接合形成の直接的な原因は、ごくわずかな不純物の混入である。したがって、ＭＱＷ試料において、バッファ層中の電界を小さくするためには、不純物の混入源を探し出し、極力不純物を少なくする必要がある。

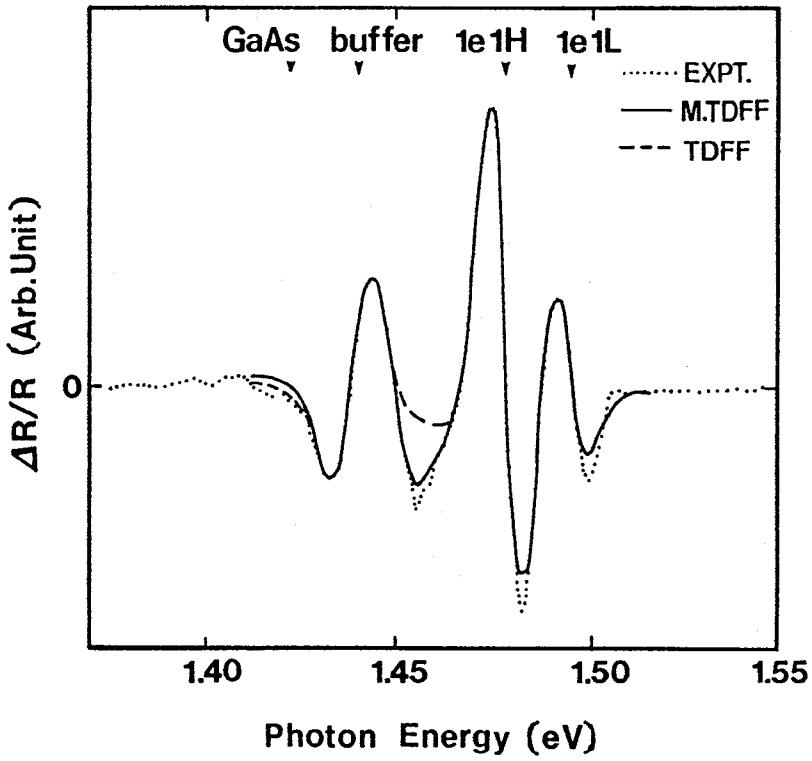


図 3.2 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料（井戸幅 10.2nm）試料のＰＲスペクトルとＭ－ＴＤＦＦによる理論スペクトル。点線は実測スペクトル。破線と実線はそれぞれ TDFF と M-TDFF による理論スペクトル。図上部の矢印は、各遷移の遷移エネルギーを示したもの。

3.6 まとめ

この章では、GaAs/AlAs ＭＱＷ試料（GaAs 井戸層 10.2nm 、AlAs 井戸層 10.2nm ）の代表的なＰＲスペクトルを示し、その信号は、量子井戸内の量子準位間の遷移と、GaAs バッファ層および GaAs 基板でのバンド間遷移に由来することを明らかにした。量子準位間の遷移は、電子・軽い正孔間遷移と電子・重い正孔間遷移の２つで、異なった遷移エネルギーをもつ。GaAs バッファ層でのバンド端遷移エネルギーは、バルクの GaAs の値よりも 16meV 大きかった。この高エネルギー側への遷移エネルギーのシフトは、バッファ層成長時に Al が取り込まれることで、バッファ層のバンド端幅が大きくなったことで生じていると推定した。

また、バッファ層からのＰＲスペクトルの形状は、TDFF で計算される形状と異なる。この不一致は、変調電界強度が TDFF 理論の適応範囲を越えたためと考えた。そこで、変調電界が大きい場合に、TDFF に変わって評価に用いる式として M-TDFF を導出した。M-TDFF を導出した理由は、変調電界がが大きい場合に用いる FKO の式によって理論値を計算するには余りに時間がかかってしまうためである。M-TDFF によってバッファ層からのＰＲ信号を評価し、変調電界強度を見積ったところ、バッファ層に約 35kV/vm の電界が存在していることが分かった。この電界は、ＭＱＷ層をｎ形、バッファ層をｐ形とした一種のｐｎ接合が試料内に形成されていると考えると説明可能であることが判明した。

参考文献

1 O.J.Glembocki, B.V.Shanabrook, N.Bottka, W.T.Beard, and J.Comas, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE, Bellingham, 1985) 524, 86.

2 U.K.Reddy, G.Ji, T.Henderson, H.Morkoc, and J.N.Schulman, J. Appl. Phys., 62, 145 (1987).

3 R.L.Tobe, Arthur L. Smirl, Thomas F. Boggess and J.N.Schulman, J. Appl. Phys., 64, 4678 (1988).

4 M.Haraguchi, Y.Nakagawa, M.Fukui, and S.Muto, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1367 (1991).

5 H.Shen, P.Parayanthal, Fred H.Pollak, Micha Tomkiewicz, T.J.Drummond, and J.N.Schulman, Appl. Phys. Lett., 48, 653 (1986).

6 S. Adachi, J. Appl. Phys., 58, R1 (1985).

7 U.Ekenberg, and M.Altarelli, Phys. Rev., B35, 7586 (1987).

8 D.E.Aspnes, Handbook on Semiconductors vol.2, ed. T.S.Moss, volume ed. M. Balkanski, (North-Holland, Amsterdam, 1980) p111.

9 C.Van Hoof, K.Deneffe, J.De Boeck, D.J.Arent, and G.Borghs, Appl. Phys. Lett., 54, 608 (1989).

10 小長井　誠、半導体超格子入門　第４章（培風館、１９８７）p81.

11 R.A.Morrow, J. Appl. Phys., 63, 5863 (1988).

12 D.E.Aspnes, Surface Sci., 37, 418 (1973).

13 T.M.Kerr, C.E.C.Wood, S.M.Newstead, and J.D.Wilcox, J. Appl. Phys., 65, 2673 (1989).

第４章

フォトリフレクタンス法による試料の均一性の評価

4.1　序論

ＭＢＥ法によって作られるＭＱＷ（ＳＬ）試料は、ＭＱＷの原料となる分子材料の分子線強度が位置依存性を持つために、試料表面上で井戸幅や障壁幅が場所により異なる[1-3]。この結果、試料表面上の位置によって、量子井戸内の量子化エネルギーが異なり、量子準位間の遷移エネルギーに不均一性が現れる。この現象は、ＰＲ法や遷移による発光現象を観測するフォトルミネッセンス法で観測されている。フォトルミネッセンス法では発光ピークのフォトンエネルギーのシフトが、ＰＲ法ではスペクトルの位置のシフトと形状変化が観測されている[1,3]。これまでの研究では、このスペクトル構造の位置のシフトについて着目していたが、ＰＲスペクトル形状変化については十分な考察が与えられていなかった。そこで本章では、このＰＲスペクトルの形状の変化を定量評価することから、試料の物性評価をし、それから試料の均一性の評価を行うことを目的とする[2]。試料は、井戸幅 10.2nm の GaAs/AlAs ＭＱＷ（試料Ａ）を用いた。

始めに、量子井戸内での量子準位間遷移によるＰＲ信号の場所による変化に着目する。そして、この変化を量子井戸幅の変化によるものであることを明らかにし、量子井戸幅の定量的な評価を行う。つぎに、バッファ層でのバンド間遷移によるＰＲ信号の場所による変化に着目し、その変化がＭＱＷ層の厚さの変化に由来することを明らかにする。そのうえで、ＭＱＷ層の厚さの変化を定量的に評価する。

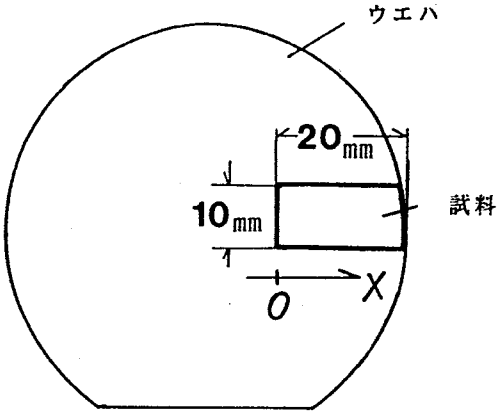


図 4.1 試料形状と座標軸（x 軸）のとりかた

4.2 量子準位間遷移によるフォトリフレクタンススペクトルの場所依存性

ここで評価対象とした試料は、井戸幅と障壁層幅共に 10.2nm のＭＱＷ試料である、試料Ａとした。表面でのＰＲスペクトルの場所依存性を考えるので、まず、場所の表現を定義する。ＭＱＷはもともと、GaAs の２インチウエハ基板上に作成されている。本研究で用いた試料は、基板上に作製されたものを基板ごと１０ mm × ２０ mm の大きさに切り出したものである。そこで、試料表面上のウエハの中心から端方向に x の正方向をとる。このとき、ウエハ中央に近い側の試料の端を x の原点とする（図 4.1)。ＭＢＥ装置によるエピタキシャル薄膜の作製を行う場合、原料となる分子の分子線強度が場所に依存するために薄膜の厚さに場所依存性が現れる。この結果、ＰＲスペクトルに構造のエネルギーシフトや形状変化といった場所依存性が現れると予想される。

試料Ａにおける、ＰＲスペクトルの試料表面上の場所依存性の測定結果を、図 4.2に示す[2]。矢印で示したのは、Aspnes の式 (TDFF) と M-TDFF を用いて得られた、遷移エネルギーである。つまり、バッファ層からの信号に対しては M-TDFF を、他の信号に対しては Aspnes の TDFF を評価式として用いた。第３章に述べたように、このＰＲスペクトルは高エネルギー側から、量子準位間遷移の 1e1L 遷移と 1e1H 遷移、バッファ層のバンド間遷移、基板でのバンド間遷移の４つの異なる遷移エネルギーを持つ信号から構成されている。

始めに予想された様に、スペクトル形状に位置依存性が現れている。観測された位置依存性の明かな特徴としては、

1. x が大きくなる（基板中心から外周に近づく）につれ、量子準位間遷移（1e1H 、1e1L）のエネルギー位置は高エネルギー側へシフトする、

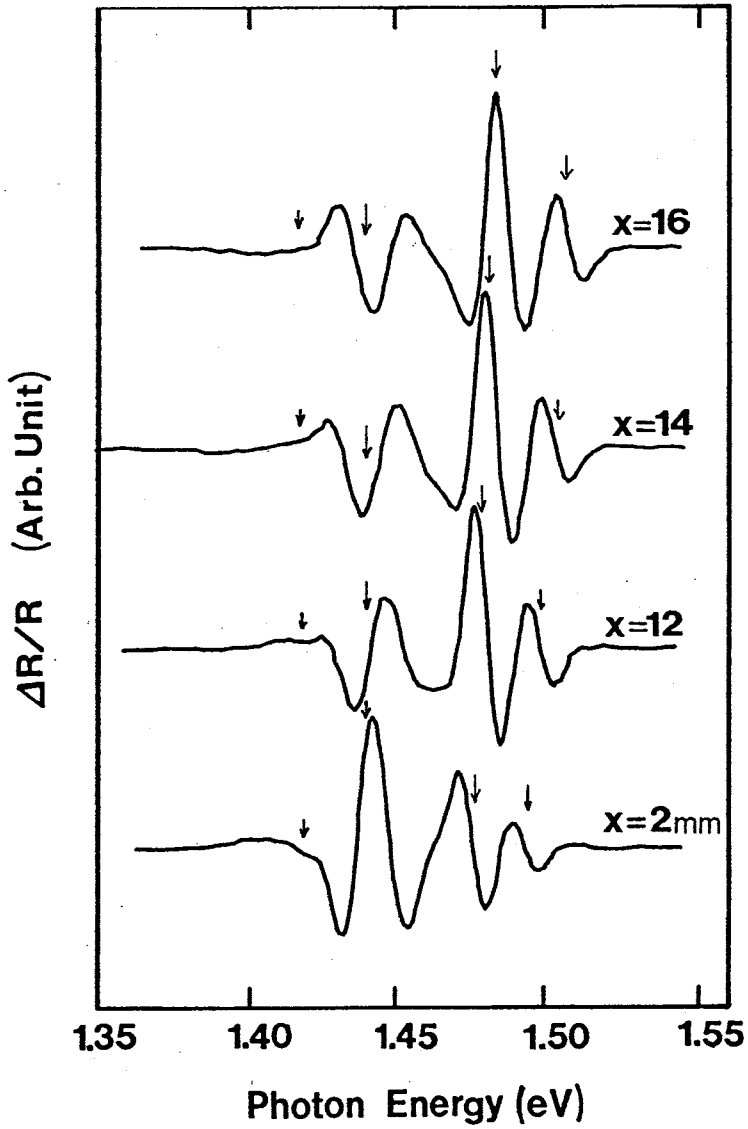


図 4.2 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料におけるＰＲスペクトル。矢印は理論曲線との比較によって得られた遷移エネルギーを示す。

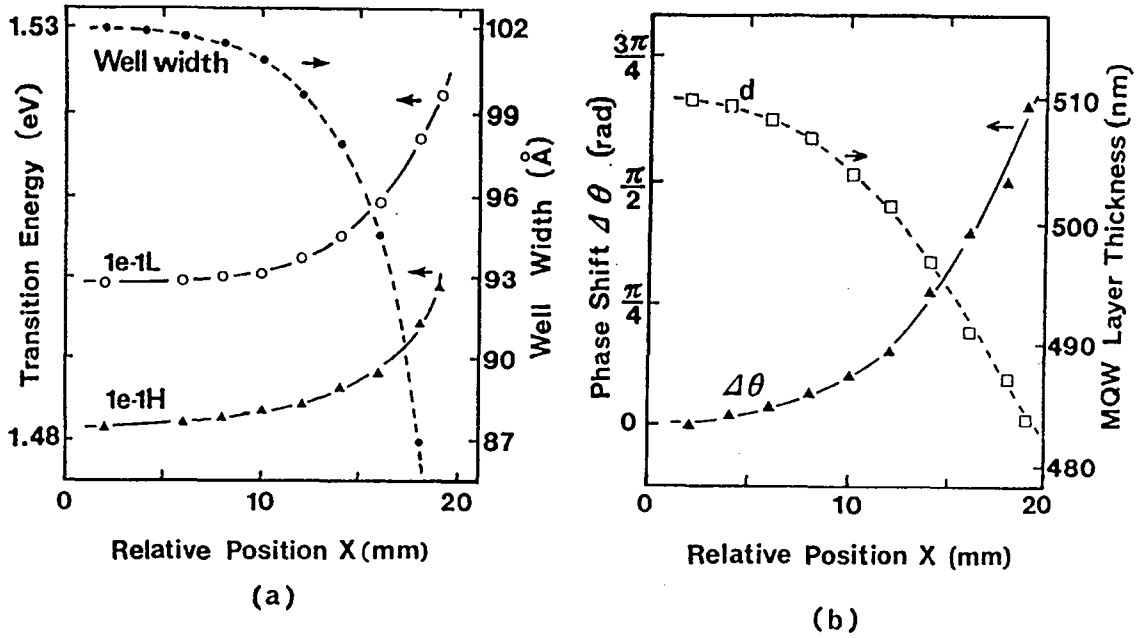


図 4.3 1 e 1 Hと1 e 1 Lの遷移エネルギーと位相角の位置依存性

2. その時、その形状はごくわずかに変化する、

3. バッファ層バンド間遷移のエネルギー位置は変化がない、

4. しかし、その形状は大きく変化する、

という4点が挙げられる。この節では、量子準位間遷移に由来する信号の解析について取り上げる。バッファ層のバンド間遷移に由来する信号変化の解釈については、次節で取り上げる。

Aspnes の理論式（TDFF）を用いてスペクトルのベストフィットを行って得られた、1e1H・1e1L に対する遷移エネルギー E_gと信号の位相角θの試料表面の位置依存性を、それぞれ図 4.3 a、4.3 b に示す[2]。位相角は $x = 1$mm でのＰＲスペクトルに対するフィッティングによって得られた位相角$\theta_{x=1}$を基準とし、ある x での位相角の基準からの差$\Delta\theta$を示している。なお、信号振幅については、各測定点における励起光強度を一定にできなかったので、図に示していない。信号振幅は、励起光強度の関数である[4]ので、励起光強度が一定でない場合、信号強度依存性のデータの信頼性が薄いためである。

図 4.3 a より、測定データ上で、$x = 2$mm と $x = 19$mm での 1e1H と 1e1L の遷移エネルギーの差δE_HとδE_Lは、それぞれ、約 15meV と約 23meV である。まず、この原因について考察する。量子準位間遷移エネルギーは、量子井戸幅・井戸層のバンドギャップ・ポテンシャル井戸の深さ等によって異なる。そこで、井戸層のバンドギャップのみが変化し井戸幅は変化しないと仮定すると、δE_HとδE_Lはほとんど同じ値となるので、図 4.3 a の結果を

説明できない。ポテンシャル井戸の深さの変化によって説明するためには、エネルギーの変化が大きすぎるためである。たとえば、電子に対して幅 10.2nm 無限深さの量子井戸と深さ 600meV の量子井戸を考えても、1e1H の遷移エネルギーは 5meV 程度しか変化しない。一方、遷移エネルギーの変化を、量子井戸の幅の変化であるとすると、うまく説明される。井戸の幅が、10.2nm から 8.5nm まで変化すると、1e1H と 1e1L の遷移エネルギーは、それぞれ 15meV と 23meV だけ変化する。従って、x の増加と共に量子準位間遷移エネルギーが、高エネルギー側へシフトするということは、x が増加するにつれ量子井戸幅は狭くなっていることに対応すると結論できる。この様子を示したものが図 4.3 a の破線である。

このような、量子井戸幅の試料表面上での不均一性は、ＭＢＥ装置内での成長時に於ける分子線強度の不均一性に由来する。分子線強度は分子線セルの軸に対する角度の関数で与えられることが知られており[3]、強度は試料表面上では、必ずしも均一でない。したがって、試料表面上の場所によって結晶の成長速度が異なり、結晶薄膜の膜厚に分布が生ずる。本試料においても、この現象によって井戸幅に試料表面上の場所依存性が存在し、その結果、量子準位間の遷移エネルギーに場所依存性が生じたと説明できる。

遷移エネルギーの変化については、井戸幅の変化が原因であることが分かった。次に、位相の変化についてはどうであろうか。ＭＱＷ試料では、各量子井戸の界面で参照光が反射するため、参照光には干渉現象が生じている[5]。この現象がＰＲスペクトル形状に影響を与えている可能性がある。従って、ＰＲスペクトル形状について、各界面の参照光の反射と干渉による効果を考慮しなければならない。干渉によって引き起こされるＰＲスペクトル形状の変化は、Aspnes の TDFF でベストフィットを行った場合の信号振幅と位相角に現れると考えられる[2,6]。

定量的な評価を行うには、モデルをたてて数値計算を行う必要がある。AlAs 層のバンド端エネルギーは、2.16eV であるので、ここで考えている入射光のフォトンエネルギー（1.5eV）付近では、不純物などなければ、光吸収と励起光による誘電率変化は無視される。従って、ＭＱＷ層において、誘電率変化を生じているのは、GaAs 層のみである。ここで、GaAs 層での励起光による誘電率変化は、Aspnes の TDFF の式で表現されるとする。一方、各 GaAs 層は、試料表面からの深さによらず、同一条件で作製されている。したがって、各 GaAs 層の厚さは、GaAs 層が表面からどのような深さに存在しようとも一定であると考えられる。また、AlAs 層についても同様である。そこで、GaAs 層と AlAs 層の各層の厚さを、試料表面からの深さによらず、試料表面上の場所にのみ依存する関数、それぞれ d_A、d_Bとする。

ＭＱＷ試料のＰＲスペクトルを計算するために、多層膜構造における光の反射・透過問題を解くのに便利な、光学的特性行列を用いる[2]。まず一組の GaAs 層と AlAs 層を、ＭＱＷの単位層と考える。ただし、GaAs 層と AlAs 層の屈折率を、それぞれ n_A と n_Bとする。ある単位層に対する光学的特性行列 M_Iは、入射光が試料に対して垂直に入射される場合、

$$M_I = \begin{bmatrix} \cos g_A \cos g_B - \sin g_A \sin g_B & i(\frac{\cos g_A}{n_A}\sin g_B + \frac{\cos g_B}{n_B}\sin g_A) \\ i(n_A \sin g_A \cos g_B + n_B \cos g_A \sin g_B) & \cos g_A \cos g_B - \sin g_A \sin g_B \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

とあらわされる。ただし、$g_A = 2n_A d_A/\lambda$、$g_B = 2n_B d_B/\lambda$（λは入射光の真空中での波長）

である。

ＭＱＷ層の周期数がＮの場合、単位層の数がＮであるので、ＭＱＷ層の光学的特性行列Ｍは、各単位層の特性行列の積で表される。

$$
\begin{aligned}
M &= M_1 M_2 M_3 \cdots M_N \\
&= \begin{bmatrix} m_{11} & im_{12} \\ im_{21} & m_{22} \end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{4.2}
$$

式 4.2で表される特性行列を持つＭＱＷ層が屈折率 n_s の基板上にある時、ＭＱＷ試料に対する反射率Ｒは、

$$
R = \left| \frac{(m_{11} + im_{12}n_s) - (im_{21} + m_{22}n_s)}{(m_{11} + im_{12}n_s) + (im_{21} + m_{22}n_s)} \right|^2 \tag{4.3}
$$

となる。

ここで考えているフォトンエネルギーの範囲では、ＭＱＷ層内において、励起光によって誘電率（屈折率）変化が生ずる部分は GaAs 井戸層である。従って、GaAs 層に於ける屈折率変化をΔn_Aとすると、ＰＲ信号は、

$$
\Delta R/R = \{R(n_A + \Delta n_A) - R(n_A)\}/R(n_A) \tag{4.4}
$$

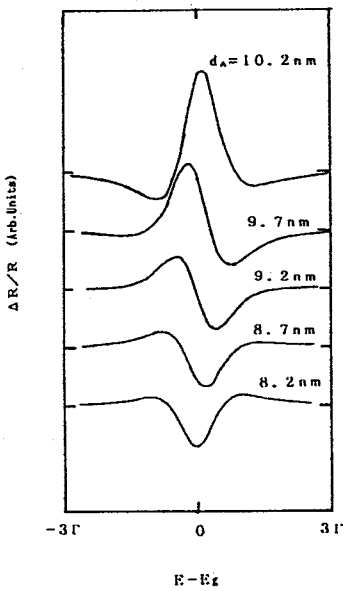
と表現される。一般に、誘電率ϵと複素屈折率 n の関係は、$\epsilon = n^2$であるので、GaAs 層の屈折率変化Δn_Aは、$\Delta n_A << n_A$とすると、

$$
\Delta n_A = \Delta\epsilon_A / 2n_A \tag{4.5}
$$

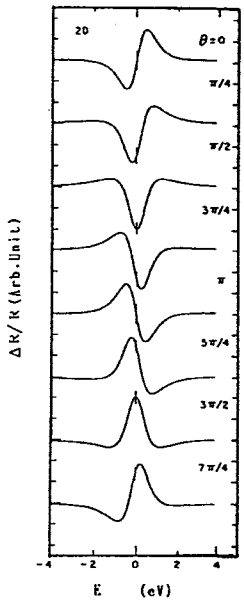
と近似される。

GaAs 層の誘電率変化$\Delta\epsilon_A$は Aspnes の TDFF で表現されるので、式 4.1～式 4.5を用いて、ＰＲスペクトルを計算できる。計算にあたっては、n_Aと n_Bの値が必要である。あるフォトンエネルギーにおける GaAs 層の屈折率 n_Aは、電子と正孔の状態がバルクと異なるので、バルクの値とは異なる。また、n_Aは GaAs 層の幅にも依存する。しかし、GaAs の屈折率との違いは小さく GaAs 層幅の変化に対しても強い依存性は無いので[7]、n_Aは GaAs の屈折率と同じでかつ井戸幅に依存しないものとみなす。一方、AlAs 層の屈折率 n_Bについては、ＭＱＷ構造としたことによる変化はないので、AlAs 膜の値を用いることができる[8]。ＭＱＷ試料の量子準位間遷移エネルギーに対する解析結果から、井戸幅が変化していることが分かっているので、まず、遷移の数を１とし、井戸幅を変えてＰＲスペクトル形状変化を確かめる計算を行った。井戸幅は、10.2nm から、8.2nm まで変化させた。障壁層の幅は 10.2nm 、量子井戸の周期数は２５周期とした。また、$n_A = 3.65$ 、$n_B = 2.98$ とおいた。

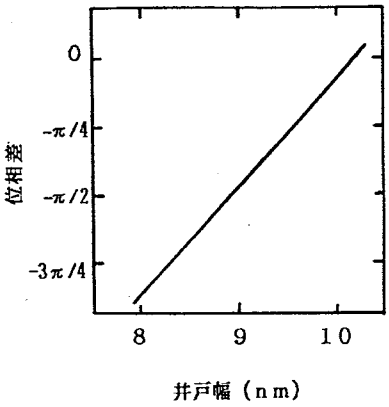
計算されたＰＲスペクトルを、図 4.4 a に示す。横軸は、遷移エネルギーで正規化されたフォトンエネルギーである。図 4.4 b には、式 4.1～式 4.5を用いずに、式 2.4と式 2.5のみを用いて位相角θだけを変化させたＰＲスペクトルの計算結果を示す。図 4.4 a と図 4.4 b を比較すると、井戸幅の変化によるスペクトル形状の変化は、位相角θの変化として現れることが分かる。たとえば、図 4.4 a において、$d_A = 10.2$nm の場合、図 4.4 b の$\theta = 3\pi/2$ に



(a) PRスペクトル形状の井戸幅依存性



(b) Aspnesの式によって計算された
PRスペクトルの位相項依存性



(c) 井戸幅と位相項の関係

図 4.4 計算されたＰＲスペクトルの形状の井戸幅依存性と位相項の変化。

相当する信号となっているが、$d_A = 8.2$nm の場合だと、$\theta = 3\pi/4$ に相当する信号となっている。

この d_A の変化と位相角θの変化を対応させたのが図 4.4 c である。図 4.4 c では、ある井戸幅における位相角を 10.2nm の時の位相角を基準として表現した。井戸幅が 8 nm から 1 0 nm の間であれば、ほぼ直線的に位相が変化していることがわかる。従って、図 4.3 a に示されている位相角の変化は、井戸幅などのＭＱＷ層の構造的な変化によって生じていることが分かる。逆の言い方をすれば、信号の位相角より、ＭＱＷ構造の井戸幅などの評価を行うことができる。

量子準位間遷移によるＰＲスペクトル信号の位相角（図 4.3 b）より、ＭＱＷ構造の形状の定量的な評価を行うために、２つのモデルを考えた。それぞれの場合について計算を行い、結果の比較によって妥当なモデルを選択する方法を以下に述べる。遷移エネルギーの変化より、GaAs 層の井戸幅 d_A が、x の値が大きくなるにつれ、減少していくことが分かっている。また、図 4.4の計算例ではふれていないが、分子線強度の不均一による層厚変化は、GaAs 層のみならず、AlAs 層においても生じている可能性がある。したがって、モデルとして、(i)d_A のみが変化している、(ii)d_A、d_B 両方とも変化している、の２つが考えられる。ここで、測定されている試料について、(i) のケースでは、$x = 1$mm の地点に比べ $x = 19$mm の地点において、d_A が約１０％減少しているとすると、位相角の場所依存性に関する実験結果を説明することができる。従って、量子井戸層全体の厚さは約 26nm 減少していることになる。(ii) のケースでは d_A、d_B ともに、$x = 1$mm での値に比べ $x = 19$mm での値が５％の減少しているとおけば、図 4.3 b の結果を説明できる。この場合も量子井戸層全体の厚さは 26nm 減少していることになる。

量子準位間の遷移エネルギーの試料表面における場所依存性（図 4.3 a）より、$x = 1$mm での値にくらべ、$x = 19$mm での d_A の値は、約１４％減少している。従って、(i) のケースが妥当であると考えられる。しかしながら、遷移エネルギーの変化から得られた d_A の変化量は約１４％で、位相角θの変化から得られた d_A の変化量は約１０％であり、若干の食い違いがある。この原因は、GaAs 層と AlAs 層の屈折率として与えた値が、実際の屈折率より大きかったことによる可能性があるが、詳細は不明であり今後の検討課題である。

4.3 GaAsバッファ層内のバンド端遷移によるフォトリフレクタンススペクトルの場所依存性

図4.2をみると、GaAsバッファ層に由来する信号は、試料表面上の場所によって、形状が大きく変化している。図4.5(三角印)は、理論式を用いた解析結果による、バッファ層に由来する信号の位相の位置依存性を示したものである。便宜上、位相の基準を$x = 1$mmの時の位相角とし、基準に対する位相差ψを示した。$x = 1$mmと$x = 19$mmでの値を比べると、約2πの変化がある。この位相角の変化も、1e1H・1e1Lの場合と同様に、干渉の効果によって生じていると考えられる。一方、バッファ層に由来する信号の遷移エネルギーは、変化していない。ＭＱＷ試料は、GaAs井戸層とAlAs障壁層によるＭＱＷ層、GaAsバッファ層、基板から構成されており、多数の界面が存在している。試料に光を入射すると、各界面において反射した光は、互いに干渉をおこす。この現象が、ＰＲスペクトル形状に変化をもたらすと考えられる[2,6]。

複雑な構造で干渉効果を考慮するより、構造を単純化した方が、物理的にも分かりやすく、考察の見通しもよい。そこで、ＭＱＷ試料の構造を単純化し、屈折率n_1をもつＭＱＷ層と屈折率n_2をもつバッファ・基板層から構成されているとする(図4.6)。すなわち、ＭＱＷ層全体を、屈折率n_1(誘電率ϵ_1)厚さｄの単結晶薄膜と考え、バッファ層と基板は、ひとまとめにして屈折率n_2(誘電率ϵ_2)の結晶基板と考える。以下、便宜的にバッファ層・基板部分のことを、バッファ層とよぶ。

このとき、試料に入射された光は、試料表面(界面１)において反射率R_1で反射され、のこりの一部はＭＱＷ層・バッファ層界面(界面２)において反射率R_2で反射される。空気中に置かれた２層構造における波長λの光に対する垂直反射率Ｒは、

$$R = \frac{R_1 + R_2 + 2\mathrm{Re}\{r_1 r_2 \exp(i\psi)\}}{1 + R_1 R_2 + 2\mathrm{Re}\{r_1 r_2 \exp(-i\psi)\}} \tag{4.6}$$

$$\psi = 4\pi n_1 d/\lambda \tag{4.7}$$

と与えられる。ここで、r_1は界面１における振幅反射率、r_2は界面２における振幅反射率である。

考えているGaAs/AlAs ＭＱＷ試料のバッファのバンド端にあたる波長(λ_0)においては、バッファ層とＭＱＷ層の屈折率はそれぞれ、３．６５と約３．４４で比較的近い値なので[7]、R_2は小さく$R_1 >> R_2$である。また、ＭＱＷ層はλ_0の波長の光に対して透明であるので、試料中での光吸収はないとして取り扱う。バッファ層においても、バンド端付近であるので吸収は小さいとする。励起光による電界変調で、バッファ層の誘電率がϵ_2から$\epsilon_2 + \Delta\epsilon_2$へと変化した場合、反射率は、$R$から$R + \Delta R$へと変化する。ＰＲ測定において、誘電率変化は$\Delta\epsilon_2 << \epsilon_2$の条件が成立しているので、$\Delta R << R$と考えられる。以上の条件下で、$R$および$\Delta R$は、次のように近似される。

$$R \simeq R_1 + 2r_1(1 - R_1)\mathrm{Re}\{r_2 \exp(i\psi)\} \tag{4.8}$$

$$\Delta R \simeq 2\frac{r_1(1 - R_1)}{(n_1 + n_2)^2}\mathrm{Re}\{\Delta\epsilon_2 \exp(i\psi)\} \tag{4.9}$$

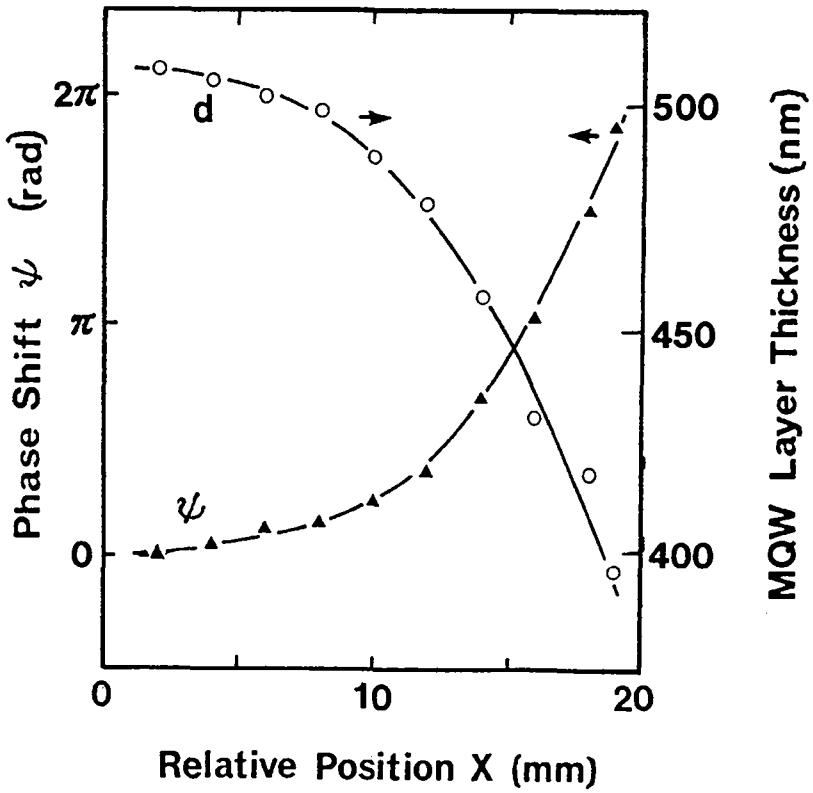


図 4.5 GaAs バッファ P R信号の位相角とその解析によって得られたM Q W層幅の位置依存性。x = 1 mm での位相角を基準とし、その位相角からの変化量をψとした。

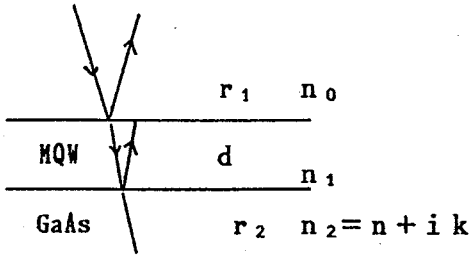


図 4.6 干渉効果計算のモデル

従って、ＰＲ信号$\Delta R/R$は

$$\Delta R/R \simeq \frac{2(1-R_1)}{(n_1+n_2)^2\{|r_1|+2|r_2|(1-R_1)\cos\psi\}}\mathrm{Re}\{\Delta\epsilon_2\exp(i\psi)\} \tag{4.10}$$

と表される。これで、ＭＱＷ層が存在するために生じた干渉の効果を取り入れた、バッファ層からのＰＲスペクトルに対する解析の式が導出された。

式 4.10をみると、位相角θにさらに、ψという干渉の効果を表す位相項が加わることが分かる。図 4.5の実験結果より、$x=1$ と 19mm で位相の差は、ほぼ2πである。式 4.7より、ψの値が2π変わるためには、n_1d の値が$\lambda/2$ 変化すればよい。バッファ層のバンド端の遷移エネルギーは、約 1.43eV であり、この波長は約 870nm に相当する。また、この時の n_1 の値はおよそ 3.43[7]であるので、d の値の変化は、約 126nm となる。位相角の変化を、ＭＱＷ層の膜厚 d の変化として表現したのが図 4.5の白丸印である。

ＭＱＷ層の膜厚 d の変化（126nm）を一周期当りの変化量に換算すると、測定試料の周期数は２５周期であるので、5.0nm という結果となる。この結果を、1e1L・1e1H の遷移エネルギー測定、位相項測定による量子井戸 d_Aの変化量（1.7nm）と比較すると、5.0nm という数字は明らかに大きすぎる。d_A、d_Bともに 1.7nm 変化しているとおいても一周期あたりの変化量は 3.4nm にしかならず、説明できない。この食い違いについて以下に考察してみる必要がある。

まず、屈折率 n_1が 3.43 より大きい場合はどうだろうか。文献[7]でのＭＱＷの屈折率のデータを見る限り、3.43 が 3.53 以上になることは考えにくい。ここで仮に、3.43 ではなく、3.53 を採用しても、3.43 と 3.53 の屈折率の差はわずか３％であり、d の変化に与える影響も、式 4.7より３％である。この程度の違いでは、一周期あたりの変化量の食い違いを説明できない。

ＭＱＷ層の量子準位間遷移エネルギーは、試料表面上で場所によって異なっていた。そのような状況下では、遷移エネルギーに相当する波長付近では、屈折率 n_1に場所依存性が存在すると考えられる。そこで、$x=1$mm でのＭＱＷ層の屈折率を n_1、$x=19$mm での屈折率を $n_1+\delta n_1$とする。また、ＭＱＷ層の厚さを、$x=1$mm では d、$x=19$mm では $d-\delta d$ とおく。このとき、$x=1$mm でのψの値ψ_0と、$x=19$mm でのψの値ψ'は式 4.7よ

り、それぞれ、

$$\psi_0 = 4\pi n_1 d/\lambda \tag{4.11}$$

$$\psi' = 4\pi(n_1 + \delta n_1)(d - \delta d)/\lambda \tag{4.12}$$

となる。したがって、位相差$\delta\psi = \psi' - \psi_0$は、

$$\delta\psi = 4\pi(-n_1\delta d + \delta n_1 d - \delta n_1 \delta d)/\lambda \tag{4.13}$$

で与えられる。注目している波長λは、ＭＱＷ層内の量子準位間遷移エネルギーに相当する波長λ_0よりも長い波長である。ＭＱＷ層の屈折率n_1は、λ_0で極大値をとることが知られている[7]。本試料では、ｘの値が大きくなるにつれ量子井戸幅が小さくなるので、ＭＱＷの量子準位間遷移エネルギーが高エネルギー側にシフトする結果、λ_0は短い波長側へシフトする。したがって、ｘの値が大きくなるにつれて、波長λに対してＭＱＷ層の屈折率は小さくなる。故にδn_1は負である。

式4.13は、$\delta n_1 d$の項があるため、δdが小さくとも、dやδn_1が大きければ、位相角の変化$\delta\phi$は大きくなることを示している。たとえば、$|\delta\phi| = 2\pi$、$\lambda = 870$nm、$d = 510$nm、$n_1 = 3.43$とおけば、$\delta n_1 = -0.1$の時$\delta d = 112$nm、δn_1 =-0.2の時$\delta d = 97$nmとなる。δdの値は、始めの評価値$\delta d = 126$nmより小さくなり、食い違いは改善される。

本試料において、量子準位間遷移による信号から得られている井戸幅の変化（1.7nm)が正しいとすると、$\delta d = 43$nm（$= 1.7 \times 25$）であるので、2πの位相角変化のためには、$\delta n_1 = 0.56$となる。この屈折率の変化は余りにも大きすぎる。ＭＱＷ層の遷移エネルギーの違いによって生ずる屈折率の差は、文献のデータ[7]との比較によれば0.2以下と期待されるからである。また、870nmでのGaAsと$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$の屈折率は、それぞれ3.65と3.24であり、ＭＱＷ層の屈折率は、少なくともその間の値とならねばならない[7]。井戸幅と障壁幅が両方とも1.7nmの変化があるとすると、$\delta d = 85$nmであるので、δn_1は0.28となり妥当な値に近づく。しかし、$\delta d = 85$nmという結果は、４．３節のδd =26nmという値とはかなり相違する。

ＭＱＷ層の屈折率変化を取り入れる事により、バッファ層からのＰＲ信号の位相角の評価に基ずくＭＱＷ層幅の変化の評価値は、４．２節と４．３節の中の井戸層幅変化の値から予測される値に近づくが、その相違は依然として大きい。この違いは現在のところ説明できず、今後の検討課題である。

以上の結果より、バッファ層からのＰＲ信号が、試料表面の場所に依存して変化する原因は、ＭＱＷ層の膜厚の変化が原因の一つであることが示された。また、逆にＭＱＷ層全体の膜厚の変化やその均一性の評価を、バッファ層からのＰＲ信号の変化によって評価できる可能性を示した。

4.4 まとめ

試料表面上の場所によってＰＲスペクトルは形状が変化することを明かにした。この変化はこれは、量子井戸での量子準位間の遷移による信号か、バッファ層でのバンド間遷移による信号が変化することによる２つの原因が考えられる。量子準位間の遷移に由来する信号では、主として、量子井戸の幅が場所によって異なることによる遷移エネルギーのシフトが寄与する。一方、バッファ層（基板）でのバンド間遷移による信号の変化は、ＭＱＷ（ＳＬ）層厚さが異なることによって、干渉の効果の現れ方が変化することによる。これらの量子井戸幅・量子井戸層幅の変化によるＰＲスペクトルの変化は、定量的な評価を行うことが可能である。

本研究では、GaAs/AlAs ＭＱＷ試料を例にとって、実際に試料表面の場所によるＰＲスペクトルの変化を測定し、各部の量子井戸幅と量子井戸層全体の厚さを評価した。量子井戸の幅は量子準位間の遷移エネルギーから、量子井戸層全体の厚さは、量子井戸からのＰＲ信号形状とバッファ層からのＰＲ信号形状によって評価された。その結果、本研究で用いた試料では、量子井戸層幅が、ウエハ中央付近に比べ端付近で薄くなっていく場所依存性が見いだされた。また、量子井戸層全体の厚さも、端に行くにしたがって薄くなっている。量子井戸幅の変化量は、最大１４％であった。一方、量子井戸層全体の厚さの変化は、評価方法によって26nm と 85nm が得られ、大きな違いがあった。この２つの食い違いは、評価に用いたモデルが、量子井戸幅の変化による量子井戸層の屈折率変化を、正確に取り入れていないためであると考えられる。

参考文献

1 P.Parayanthal, H.Shen, F.H.Pollak,O.J.Glembocki,B.V.Shanabrook, and W.T.Beard, Appl. Phys. Lett., 48, 1261(1986).

2 M.Haraguchi, Y.Nakagawa, M.Fukui, and S.Muto, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1367(1991).

3 日本物理学会編、半導体超格子の物理と応用、第６章（培風館、東京、１９８４）。

4 T.Kanata, M.Matsunaga, H.Takakura, and Y.Hamakawa, J. Appl. Phys., 68, 5309 (1990).

5 A.F.Terzis, X.C.Liu, A.Petrou, B.D.McCombe, M.Dutta, H.Shen, D.D. Smith, M.W.Cole, M.Taysing-Lara, and P.G.Newman, J. Appl. Phys., 67, 2501(1990).

6 A.P.Thorn, A.J.Shields, P.C.Klipstein, N.Apsley, and T.M.Kerr, J. Phys. C:Solid State Phys., 20, 4229 (1987).

7 Y.Suzuki, and H.Okamoto, J. Electron. Mater., 12, 397(1983).

8 R.E.Fern, and A.Onton, J. Appl. Phys., 42, 3499(1971).

第5章

フォトリフレクタンス信号強度の変調周波数依存性による物性評価

5.1 序論

フォトリフレクタンス（ＰＲ）信号強度は、励起光の波長・強度・励起光の変調周波数および、温度によって変化する[1-4]。これは、フォトリフレクタンス法における変調が、光励起キャリア注入による内蔵電界 (Built-in field:BF) の緩和によって生ずることに由来する。光励起キャリアの注入による BF の緩和は、主に励起キャリアの寿命や拡散によるる。また、BF は、半導体試料内の空間電荷や、（酸化膜などあれば）界面・表面の電荷の分布を反映する。したがって、ＰＲ信号は、励起キャリア生成・消滅や試料の空間電荷についての情報を含む。

一方、フォトリフレクタンス法での変調機構については、完全に解明されているわけではない。未だに良く分かっていない表面・界面準位が電界の変調に関わっているため、励起光の変調周波数と信号強度の関係や、表面準位の種別による信号強度についての定性的な解釈は可能でも、定量的な説明が困難となっている。

そこで、本章では変調機構の解明を第１の目的とする。すなわちＭＱＷ試料に対して、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性を測定することにより、ＭＱＷ試料での変調機構・界面準位などの情報が得られることを示す。また、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性は、深い準位がその過程に関わっているキャリアの生成・消滅の情報を含んでいるので、第２の目的として、信号強度の変調周波数依存性を調べることで、深い準位の測定が可能であることを示す。

5.2 フォトリフレクタンス信号強度と深い準位

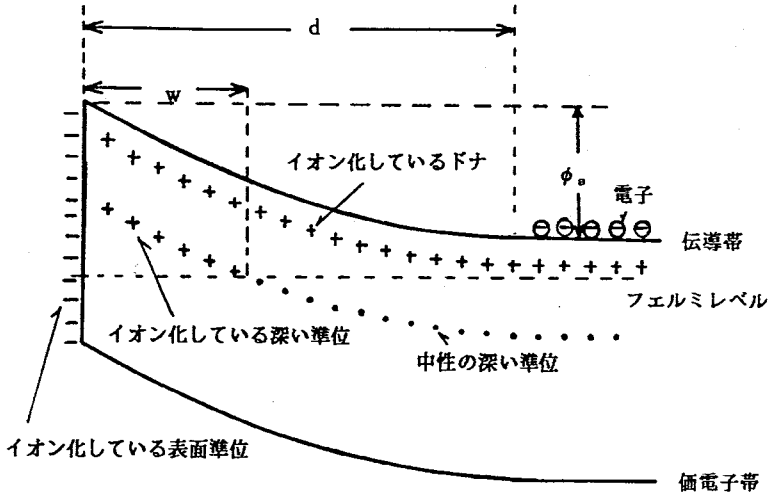
深い準位が試料中に存在している場合を考える。この時、光励起によって注入されたキャリアに対して、深い準位による捕獲・放出が生ずる。その結果光励起キャリアによる、BFの緩和が生ずる。

図5.1のように、一種類の深い準位が存在しているn形半導体試料に対して、PR測定を行う場合を考える[1]。価電子帯頂上からはかったフェルミレベルの位置が、表面と内部で異なるため、試料には表面から深さdまで空間電荷領域、したがってBFが存在している。フェルミレベルの位置が異なるのは、良く知られているように、イオン化している表面準位が存在するためである[1,5]。熱平衡状態においては、試料のバンド図は図5.1(a)のようになる。ここで、深い準位のエネルギーレベルは、表面から深さwでフェルミレベルと交差している。

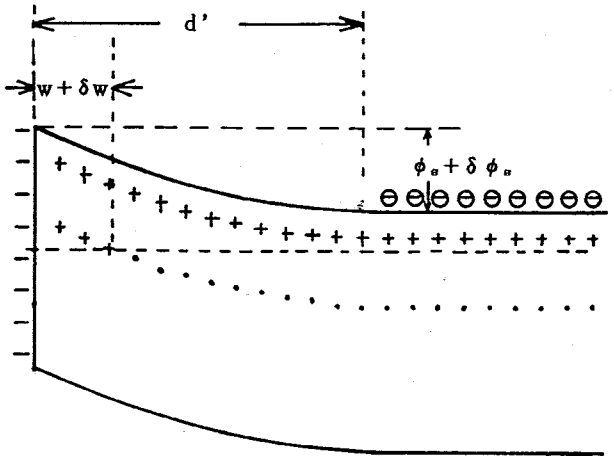
試料に励起光が照射された場合、励起光によってキャリアが生成され、図6－1(b)のようにキャリアの移動およびキャリア捕獲によるイオン化準位の中性化によってBFが緩和される。従って、空間電荷領域は深さd'へと変化する。この時、深い準位のエネルギーレベルのフェルミレベルとの交差位置は、$w+\delta w$となる。交差位置がδw変化するために、幅$|\delta w|$の領域にある深い準位は、キャリアの捕獲が必要になる。逆に、励起光が照射されていた状態から、照射されなくなった場合、$|\delta w|$の幅に存在する深い準位からキャリアの放出が行われる。深い準位のキャリアの捕獲・放出は、瞬時に行われるわけでなく、時定数τ_Tだけ時間がかかる。すなわち、励起光のON/OFFに対して、深い準位の荷電状態の変化はτ_Tだけ遅れる。励起光がONとなった場合、光励起キャリアの注入とキャリアのポテンシャルに沿った移動によって、深い準位の荷電状態の変化を伴うことなく、BFを変化させることができる[2]。この現象は、過渡現象であるので、$|\delta w|$の幅に存在する深い準位がイオン化したままであっても、一時的にこれに見合うキャリアが表面へ移動することでBFを変化させる事が可能である。キャリア移動の速さは、キャリアの捕獲と放出に比べはるかに速いので、次に述べる励起光がOFFとなる場合と比較して、BFの変化は瞬時的に生ずる。一方、励起光がOFFとなった場合、深い準位の荷電状態の変化がなければ、電界強度はもとの熱平衡状態には戻らないので、電界の変化に時間的な遅れが生ずる。

すなわち、断続的に照射した励起光によって電界変調を与える場合、深い準位の存在によって、電界の変化は、励起光がONとなる時の立ち上がりの時間的遅れはほとんど無視できるのに対して、OFFの場合に時間的遅れが大きい(図5.2中段)。PR信号は変調電界によって起こるわけであるので、変調電界の時間遅れは、PR信号の時間遅れとして現れるはずである。

実際のPR測定系で、この深い準位による時間遅れτ_Tが測定可能であるかどうかを考察してみよう。すでに述べたように、励起光がONとなる時の、PR信号の立ち上がり時間はほとんど無視可能であるのに対して、OFFとなる時の立ち下がりではτ_Tだけ時間的遅れが生じている。したがって、PR信号の時間的変化は、図5.2の下部の様になる。すなわち、立ち上がりではステップ関数で表現され、立ち下がりでは$\exp(-t/\tau_T)$で変化する。ロックインアンプを使用した測定系では、励起光の変調周波数に同期した交流成分を信号として取り出すので、τ_Tが大きくなれば大きくなるほど、同期交流成分は小さくなる。したがっ



(a) 励起レーザOFF



(b) 励起レーザON

図 5.1 n形半導体の表面付近における空間電荷領域。負に帯電している表面準位が存在している場合。熱平衡状態において空間電荷領域が深さdまで広がり、深い準位のエネルギーレベルは深さwにおいてフェルミレベルと交差する。レーザ照射時には、その領域はd'までとなり、深い準位のエネルギーレベルの交差位置はw + δwとなる。

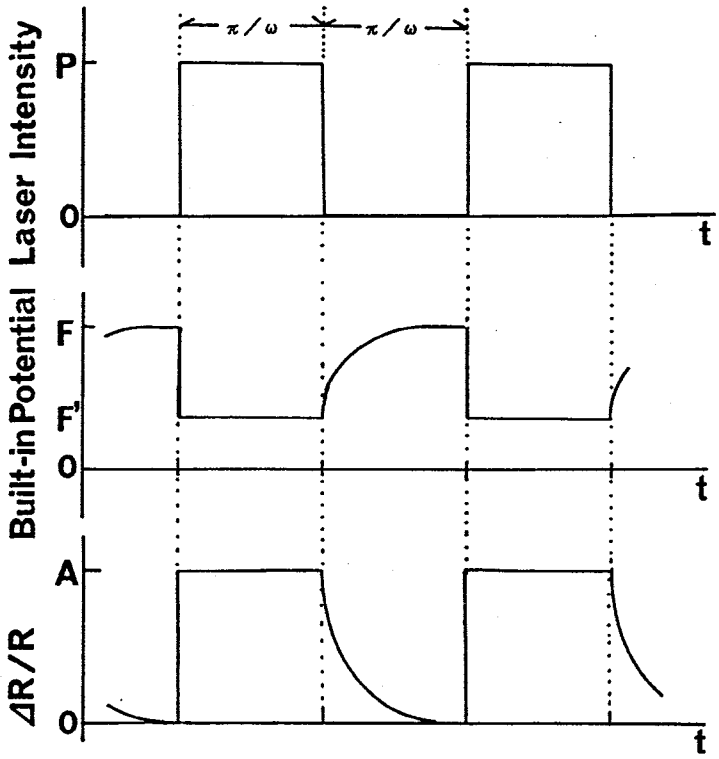


図 5.2 励起レーザーのＯＮ／ＯＦＦとＰＲ信号の時間応答

て、τ_Tが大きいほどＰＲ信号強度が低下する[2-4]。変調周波数が高いほど、この効果は顕著となるので、ＰＲ信号強度は変調周波数依存性を強く持つことになる。

ここで、変調角周波数をωとすると、ロックインアンプによるＰＲ信号出力 $I(\omega)$ は、

$$I(\omega) = \omega \int_0^{2\pi/\omega} \frac{\Delta R(t)}{R} \exp\{i(\omega t - \delta)\} dt \tag{5.1}$$

で与えられる。ただし、δは、参照信号に対する検出系の位相遅れの項である。

時定数を決定する深い準位が一種類のみである場合、図 5.2に示されるＰＲ信号の時間応答は、

$$\Delta R(t)/R = \begin{cases} A[1 - \exp(-t/\tau_T)] & (0 < t < \pi/\omega) \\ 0 & (\pi/\omega < t < 2\pi/\omega) \end{cases} \tag{5.2}$$

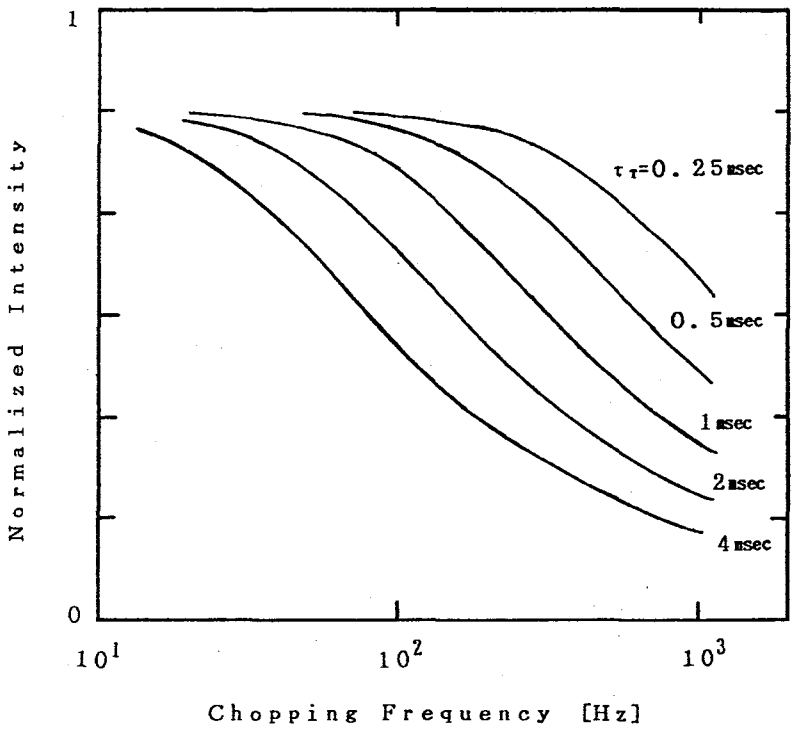


図 5.3 ＰＲ信号のチョッピング周波数依存性

と表すことができる。式 5.2を式 5.1に代入し、積分計算を行うと、

$$I(\omega) = I(0)\left\{\frac{1+(\omega\tau_T)^2[1-\exp(-\pi/\omega\tau_T)/4]}{1+(\omega\tau_T)^2}\right\}^{1/2} \tag{5.3}$$

が得られる[2-4]。

式 5.3の関数を、横軸変調周波数$\omega/2\pi$、縦軸 $I(\omega)/I(0)$ の図にプロットしたのが図 5.3である。変調周波数が高くなるにつれて、$I(\omega)/I(0)$ が減衰する様子がわかる。また、τ_Tが大きいほどその傾向が強くなる。

励起キャリアの深い準位による捕獲・放出は、温度に強く依存しているので、温度を変えて変調周波数依存性を測定する事は、たいへん重要な意味をもつ。温度が高い場合、キャリアの捕獲・放出共に盛んになり、変調周波数依存性は小さい。一方、温度が低くなれば、キャリアの捕獲・放出共に起こりにくくなり、ＰＲ信号の時間的な変化は長くなる。したがって、変調周波数依存性は強くなる。電子トラップとなる深い準位によってτ_Tが決定されている場合を考えると、電子の有効状態密度を N_e、電子の熱速度を v_n、トラップの捕

獲断面積をσ_nとする場合、時定数τ_Tは、

$$\frac{1}{\tau_T} = N_e v_n \sigma_n \exp(-\Delta E_T / k_B T) \tag{5.4}$$

で与えられる[3-5]。ただし、k_Bはボルツマン定数、Tは温度、ΔE_Tはトラップの活性化エネルギーである。

式 5.4より、温度Tを変えてτ_Tを測定し、$T^2\tau_T$の自然対数と$1/T$のグラフ（アレニウスプロット）を描くと、直線関係になり、その傾きから深い準位の活性化エネルギーがもとまることがわかる。すなわち、深い準位についてキャリアの捕獲あるいは放出にτ_Tの時間遅れが存在すれば、ＰＲ法をもちいて深い準位の評価が可能である。

今までの議論では、時定数τ_Tでキャリアを捕獲あるいは放出する深い準位が存在する場合、ＰＲ信号も時定数τ_Tで変化することを証明しなくてはならない。この件について検討してみる。試料中の全電荷密度Q_Tは、時間に依存しない電荷密度Q_{fix}、表面準位に存在する電荷密度Q_{ss}、深い準位に存在する電荷密度Q_t、イオン化した浅いドナーの電荷密度Q_sの和で与えられる。

$$Q_T = Q_s + Q_{ss} + Q_t + Q_{fix} \tag{5.5}$$

この式を微分すると、電荷量の変化によって生ずる電流密度が与えられる。

$$i_T = i_s + i_{ss} + i_t \tag{5.6}$$

ここで、変調周波数ωの励起光による試料表面でのポテンシャルの変化を$\delta\phi_s$とおけば、

$$i_T = (j\omega C_D + Y_{ss} + Y_t)\delta\phi_s \tag{5.7}$$

となる。ここで、C_Dは面積あたりの空間電荷容量であり、Y_{ss}とY_tはそれぞれ、表面準位によって生じた面積あたりのアドミタンスと、深い準位によって生じた面積あたりのアドミタンスである。

ＰＲ信号強度I_{PR}は、ポテンシャルの変化$\delta\phi_s$に比例し[6]($I_{PR} = K\delta\phi_s$)、また電流i_Tは、光励起によって注入されているキャリアに比例するので、アドミタンスの表式より時定数τ_Tが求められる。時定数が決まれば、5.3から、励起光の変調周波数に対するＰＲ信号強度の依存性を導くことができる。以下、深い準位によるアドミタンスを求める。試料内に浸入した励起光のフォトンによって電流が発生する[6]ので、次の式が成立する。

$$\frac{P\gamma(1-R)}{h\nu} = (j\omega C_D + Y_{ss} + Y_t) I_{PR}/K \tag{5.8}$$

ここで、Pは励起光強度、γは量子効率、Rは試料の反射率、hはプランク定数、ν光の振動数、Kは比例定数である。式 5.8をまとめると、

$$I_{PR} = \frac{A}{j\omega C_D + Y_{ss} + Y_t} P \tag{5.9}$$

$$A = \gamma(1-R)K/(h\nu) \tag{5.10}$$

が得られる。すなわち、ＰＲ信号の変調周波数依存性は、空間電荷容量、表面準位のアドミタンス、深い準位のアドミタンスの関数であることが分かる。これらのアドミタンスが、時定数を与える。

次に、深い準位によるアドミタンスを、深い準位の物性パラメータで表す。深い準位の荷電状態の変化によって生ずる電流密度は、深い準位の濃度を N_t、キャリアの捕獲確率 c_n、放出確率 e_n、フェルミ関数 f の関数となる。荷電状態の変化があるのはδｗの間だけであるので、その領域でのキャリアの捕獲・放出を考えればよい。電子の電荷量を w、表面から深さ wの位置でのキャリア密度を n とおけば、i_tは、

$$i_t = eN_t\{c_n \int [1-f]ndw - e_n \int fdw\} \tag{5.11}$$

である。一方、熱平衡状態では、i_tは 0 であるので、

$$e_n = c_n n_0(1-f_0)/f_0 \tag{5.12}$$

が成り立っている。下添字の 0 は熱平衡状態におけるそれぞれの値を示す。また、光励起による熱平衡状態からのズレは小さく、深さ wでのポテンシャルの変化$\delta\phi'$が小さいと仮定すると、キャリア密度の変化δn は、

$$\delta n = (e/k_BT)n_0\delta\phi' \tag{5.13}$$

で与えられる[5]。式 5.11から式 5.13を用いて、i_tは、

$$i_t = j\omega(e^2/k_BT)N_t\frac{f_0[1-f_0]\delta w}{1+j\omega f_0/(c_n n_0)}\delta\phi' \tag{5.14}$$

と求められる。| δｗ | <<ｗの時、浅いドナー濃度を N_Dとおけば、ポアソンの式から、

$$\delta\phi' = \frac{N_D}{N_t}\delta\phi \tag{5.15}$$

の関係式があるので、Y_tは

$$Y_t = j\omega(e^2/k_BT)N_D\frac{f_0[1-f_0]\delta w}{1+j\omega f_0/(c_n n_0)} \tag{5.16}$$

で与えられる。なお、Y_{ss}も、同様の手順で計算することができ、その結果を示すと、

$$Y_{ss} = j\omega(e^2/k_BT)N_s\frac{f_{s0}[1-f_{s0}]}{1+j\omega f_{s0}/(c_{sn}n_{s0})} \tag{5.17}$$

となる。ただし、N_sは表面準位の単位面積あたりの密度、f_{s0}は表面の熱平衡時におけるフェルミ関数、c_{sn}は表面準位の熱平衡時におけるキャリアの捕獲確率、n_{s0}は表面での熱平衡時におけるキャリア密度である。

アドミタンスが式 5.16によって表されるとき、時定数τ_Tは $f_0/(c_n n_0)$ で与えられる。また、式 5.17の場合は、τ_Tは $f_{s0}/(c_{sn}n_{s0})$ で与えられる。これらのτ_Tの表現は、式変形によっ

て式 5.4と同じ形となる。すなわち、式 5.16と式 5.17は、時定数τ_Tでキャリアを捕獲したり放出したりする深い準位がある場合、ＰＲ法をもちいて、深い準位の評価が可能であることを示している。

実際の試料に対しτ_Tの測定を行うとき、半導体内部の深い準位のみでなく、表面準位も影響を受ける。測定時に求められたτ_Tが、どちらの準位によって決定されているかを区別することは困難であり、この点については今後の検討課題である。

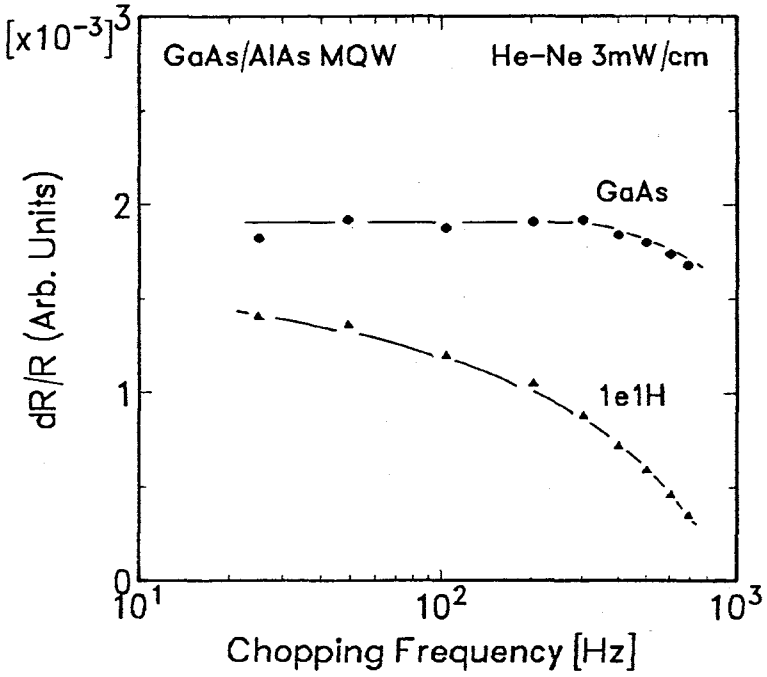


図 5.4 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料のＰＲ信号強度チョッピング周波数依存性。励起光源は He-Ne レーザ、励起強度は 3mW/cm^2。

5.3 フォトリフレクタンス信号強度の変調周波数依存性

ＭＱＷ試料では、２種類の半導体が数多くのヘテロ界面を構成している。５．２節で示したような、ｎ型半導体のモデルが適応可能であるか否か興味深い。そこで、試料として GaAs/AlAs ＭＱＷ試料（試料Ａ：井戸幅 10.2nm）をもちいて、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性を測定した。

室温における、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性測定結果を図 5.4に示す[4]。変調周波数は 20Hz から 800Hz まで変えて測定した。また、この時の励起光源は He-Ne レーザを用いており、試料表面での強度は 3mW/cm^{2}であった。図中の GaAs（●印）と 1e1H（△印）は、それぞれ GaAs バッファからの信号と 1e1H の信号を表す。なお、1e1H と 1e1L の信号強度の絶対強度は異なるが、周波数依存性はまったく同じであったので、1e1L の信号強度の周波数依存性は省略した。

図から、信号強度の変調周波数依存性は、GaAs バッファからの信号と 1e1H 信号とでは異なることが分かる。図中の曲線は、式 5.3中のτ_Tの値を変化させ、最も実験結果に一致する曲線を求めた結果である。これによって、各変調周波数依存性の曲線は、式 5.3に示さ

れた関数で表現できることが分かり、基本的には５．２節で示した取扱いが可能であることを示している。1e1H 、1e1L 信号はともに、1.8msec の時定数をもち、GaAs 信号は測定された範囲では変調周波数にあまり依存していない。このことは、ＭＱＷ層と GaAs バッファ層の BF の変調は、それぞれ異なった深い準位によって時間応答が支配されているということを示唆する。ただし、ここで述べているＭＱＷ層での深い準位とは、いわゆる深い準位でなく試料表面の表面準位の可能性もあるが、両方を含めて深い準位と呼ぶことにする。これは先に述べたようにそれぞれの寄与を分離することが難しいからである。

ＭＱＷ層とバッファ層において変調電界の時間応答を支配する深い準位が異なるということは、それぞれ別個の BF が存在しているということになる。この考えは、第３章で述べた、(1) バッファ層とＭＱＷ層界面には、大きな電界がかかっており、(2) この電界はｐ型バッファ層とｎ型ＭＱＷ層のＰＮ接合によってできた電界である、という結論を支持するものである。

次に励起強度を 0.4mW/cm^{2}と小さくして、同様の測定を行った結果を図 5.5に示す。1e1H 、1e1L 信号の時定数には変化がなかったが、GaAs 信号の時定数が 1.5msec となった。この結果は、ＭＱＷ層とバッファ層では別個の BF が存在するという説明を支持するものである。すなわち、励起レーザ光が弱い場合は、バッファ層内で電界変調を起こすのに十分な励起光強度がバッファ層の部分では得られず、ＭＱＷ層表面で発生している電界変調に引きずられた形でバッファ層内での電界変調が起こっているものと考えられる。

さらに、励起光源として Ar^+イオンレーザを用いた、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性を図 5.6に示す[4]。このときは、励起光強度が 2mW/cm^{2}であったにもかかわらず、GaAs 信号の変調周波数依存性は、1e1H 信号のものとほぼ同じである。この結果は、励起光が He-Ne レーザにくらべて波長の短い Ar^+イオンレーザの場合、ＭＱＷ層で吸収されてしまい、バッファ層へは励起光が届きにくいため、励起光が弱い He-Ne レーザの場合とほぼ同じ結果を与えたものと理解される。

Ar^+イオンレーザの波長（488.0nm または 514.5nm）における GaAs の吸収係数は、9 × 10^4cm^{-1}より大きい[7]。また、He-Ne レーザの波長（632.8nm）での GaAs 層の吸収係数は 4 × 10^4cm^{-1}程度[7]である。AlAs 層については、He-Ne レーザ光にたいして透明であるのに対し、Ar^+レーザ光では 200cm^{-1}程度の吸収係数をもつ[8]。試料Ａでは、ＭＱＷ層の厚さは 510nm であり、そのうち半分が GaAs 層である。したがって、試料Ａに、He-Ne レーザを照射した場合、ＭＱＷ表面で反射されなかった光の内、約 36 %がバッファ層に到達するのに対して、Ar^+イオンレーザでは約 10 %しか到達しない。すなわち、試料表面で同じ励起光強度であっても、バッファ層での励起光強度は３～４倍ほど異なる。これが、励起光強度が小さいときと同じ結果を与えた原因である。励起光源として Ar^+イオンレーザを用いた結果も、ＭＱＷ層とバッファ層に別個の BF が存在していることを示唆している。

次に、低温（Ｔ＝１００Ｋ）で、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性を測定した。その結果を図６－７に示す。励起光強度は 1mW/cm^{2}であった。室温での結果と比較すると、GaAs 、1e1H のいずれの信号も、変調周波数依存性が弱くなっていることがわかる。また、GaAs 信号強度は、1e1H 信号強度に比べかなり小さくなり、変調周波数依存性は 1e1H 信号と同じであった。1e1H 信号強度を基準にすると、GaAs 信号強度は、室温の時に比べ１／１０以下になり、時定数は 1.5msec であった。

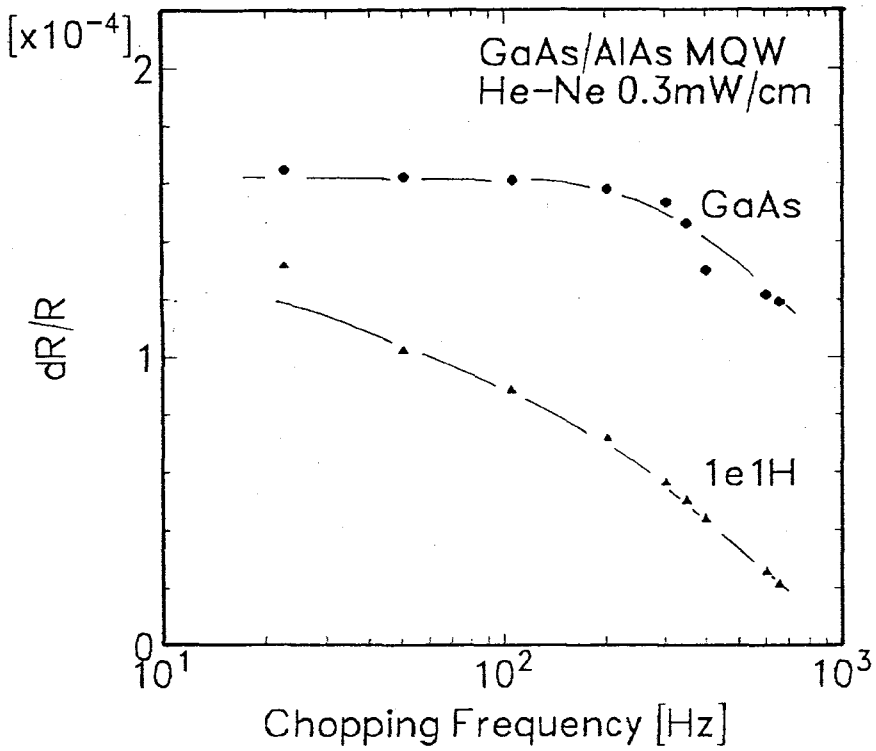


図 5.5 弱励起時におけるＭＱＷ試料のＰＲ信号強度チョッピング周波数依存性。励起光源は He-Ne レーザ、励起強度は 0.4mW/cm^2。

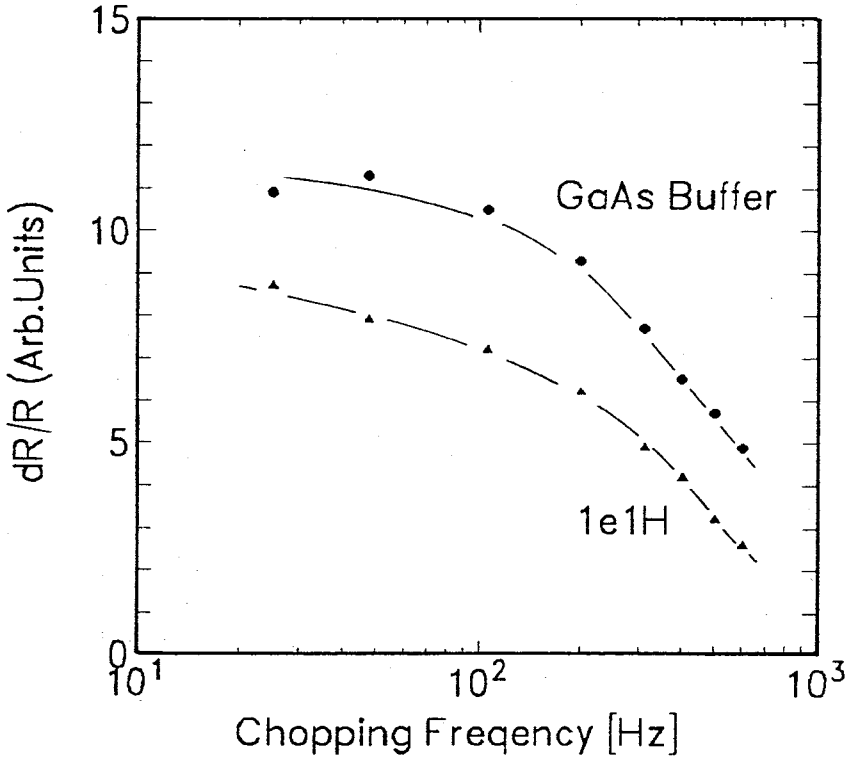


図 5.6 Ar^+イオンレーザ励起におけるＭＱＷ試料のＰＲ信号強度チョッピング周波数依存性。励起強度は $2mW/cm^2$。

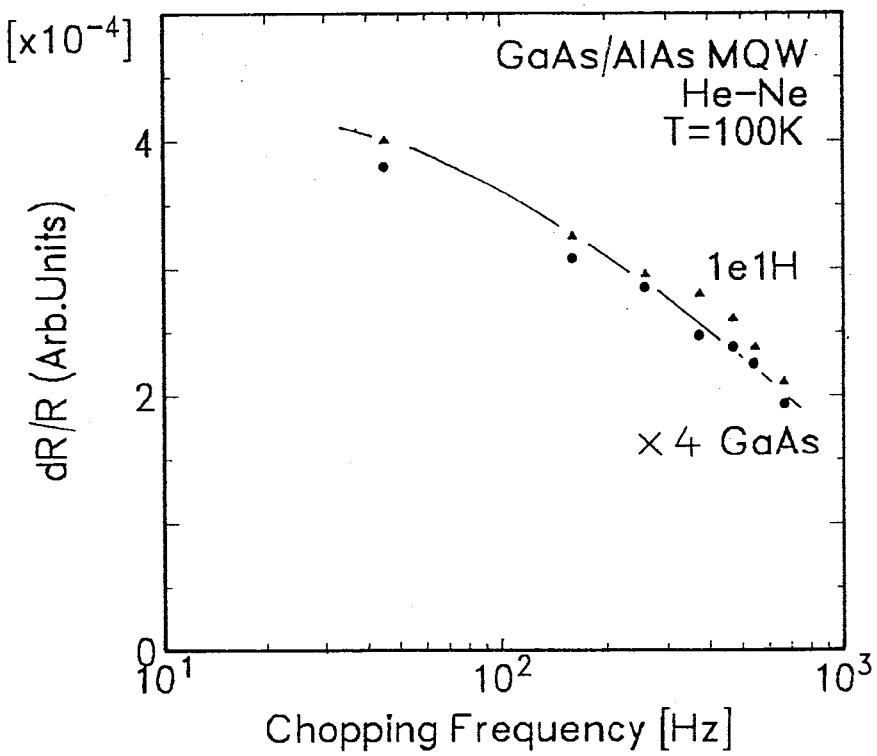


図 5.7 低温（T＝１００K）におけるＭＱＷ試料のＰＲ信号強度チョッピング周波数依存性。励起光源は He-Ne レーザ、励起強度は 1mW/cm^2。

GaAs 信号強度が、室温時に比べかなり小さいこと、時定数が 1e1H 信号の値と同じであることなどから、（１）バッファ層内部での変調電界強度が小さくなっている、（２）バッファ層内部で独立した変調電界が存在していないことが分かる。この原因の究明は、今後の検討課題である。これを明らかにするには、もっと、様々な温度での変調周波数依存性の測定を行う必要がある。

低温時と室温時とで、ＰＲ信号強度が同じ深い準位によって変調周波数依存性が決定されているとすると、式 5.4より、時定数τ_Tは低温の時は大きくならなければならない。式 5.4は、Ｃを物質によって異なる定数とおいて、

$$\frac{1}{\tau_T} = C\sigma T^2 \exp(-\Delta E_T/k_B T) \tag{5.18}$$

と書き換えられるからである。式 5.18をみれば、τ_Tは明らかに温度の低下と共に、増大する関数である。しかし、今回の実験結果は、これと一致していない。不一致の原因は、室温で測定した場合と、低温で測定した場合とで、ＰＲ信号強度の変調周波数依存性を支配する深い準位の種類が異なる為であると考えられる。GaAs 試料におけるＤＬＴＳ測定でも、GaAs 中には複数の深い準位が存在することが示されている。これを実証はするには、様々な温度での変調周波数依存性を測定することが必要である。そのような実験から、５．２節に示したように、ΔE_Tの値を求めることができる。いずれにせよ、この実験でＰＲ法を用いて、深い準位のパラメータ（ΔE_Tなど）を求める可能性が示された。

5.4 まとめ

ＭＱＷ試料に対して、室温でＰＲ信号強度の変調周波数依存性を測定し、ＭＱＷ層からの信号と、バッファ層からの信号では、その依存性が異なることを示した。また、励起光強度を変えた場合と、励起光波長を変えた場合について同様の実験を行った。その結果、励起光強度が小さい場合や、励起光波長が短い場合は、バッファ層からの信号は、ＭＱＷ層からの信号と同じ変調周波数依存性を持つことが分かった。このことは、ＭＱＷ層での電界変調とバッファ層での電界変調が別個に行われていることを示し、別個の電界変調が起こるか否かは、バッファ層に十分な強度で励起光が到達するかどうかによることも示した。

また、１００Ｋにおいてもｐ Ｒ信号強度の変調周波数依存性を測定し、ＭＱＷ層からの信号とバッファ層からの信号の依存性が同じであることを示した。時定数の１００Ｋでの値と室温での値を比較した結果、時定数を決定している深い準位は１００Ｋにおける場合と室温における場合とで異なることが分かった。このことは、ＰＲ信号の解析から、深い準位のパラメータを求めることができる可能性を示している。

参考文献

1 O.J.Glembocki, B.V.Shanabrook, N.Bottka, W.T.Beard, and J.Comas, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE, Bellingham, 1985) 524, 86.

2 X.C.Shen, H.Shen, P.Parayanthal, and F.H.Pollak, Superlattices and Microstruct. 2, 513 (1986).

3 T.Kanata, M.Matsunaga, H.Takaura, Y.Hamakawa, and T.Nishino, J. Appl. Phys., 69, 3691 (1991).

4 M.Haraguchi, Y.Nakagawa, M.Fukui, and S.Muto, Superlattice and Mictorstuct. in press.

5 御子柴宣夫、半導体の物理、第8章、(培風館、1982)p175.

6 T.Kanata, M.Matsunaga, H.Takakura, Y.Hamagkawa, and T.Nishino, J. Appl. Phys., 68, 5309(1990).

7 D.E.Aspnes and A.A.Studna, Phys. Rev. B27, 985(1983).

8 P.D.Kirchner, W.J.Schaff,G.N.Maracas, L.F.Eastman,T.I.Chappell and C.M.Ransom, J. Appl. Phys., 52, 6462(1981).

第6章

多重量子井戸試料の全反射減衰（ＡＴＲ）法を用いた評価

6.1　序論

近年の結晶成長法の発展によって作製されるようになった、半導体多重量子井戸（ＭＱＷ）や超格子（ＳＬ）の物性について、様々な測定方法での評価が行われている。光学的測定法であるＡＴＲ法を用いて、このＭＱＷやＳＬのＳＰに関する多くの報告がなされている[1-6]。しかし、ＳＰの励起とその観測を通して、ＭＱＷやＳＬの物性を評価するという視点からの論議はほとんどされていなかった。第２章で述べたように、表面ポラリトン（ＳＰ）は、光学的に異なる性質を持つ媒質の界面に局在する表面電磁波のモードである。したがって、ＳＰは表面・界面の情報を含むので、ＳＰの観測によって表面・界面の物性を探ることができる。また、ＭＱＷやＳＬでは、各界面のＳＰが互いに相互作用をおよぼしているので、ＳＰはＭＱＷやＳＬの物性についての情報も与えてくれると予想される。そこで、この章では、ＡＴＲ法を用いたＭＱＷやＳＬにおけるＳＰの励起と観測を通して、ＭＱＷやＳＬの物性を評価し、その有用性を示す。

以上の目的のため、まず、ＭＱＷやＳＬに対してＳＰの励起と観測を行うためにＡＴＲを用いた場合、どのようなＡＴＲ信号が得られるかの理論的検討を行う。ここでは、ＭＱＷ試料として、有限周期の GaAs/AlAs ＭＱＷと GaAs/AlGaAs ＭＱＷを想定する。次に、実際の GaAs/AlAs ＭＱＷ試料に対してＡＴＲ測定を行い、ＡＴＲスペクトルにはＳＰの励起による反射率の低下を観測する。理論計算結果とこの実験結果との比較によって、GaAs と AlAs 層の誘電率を決定する。そして、ＡＴＲ法によるＳＰ観測を通して、ＭＱＷやＳＬ物性の評価が可能であることを示す。

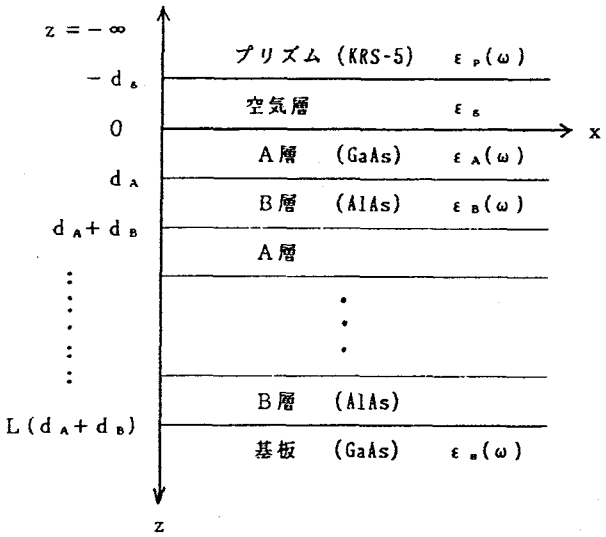


図 6.1 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料のＡＴＲ配置

6.2 多重量子井戸試料の全反射（ＡＴＲ）スペクトルの理論計算

この節では、ＭＱＷ試料に対するＡＴＲ信号の計算方法と、具体的なモデルを用いた理論計算結果について述べる[1,2]。ＭＱＷ試料は、GaAs 基板上に作られたＬ周期の GaAs 井戸層（層厚 d_A）と（AlAs または AlGaAs）障壁層（層厚 d_B）から構成されている（図 6.1)。また、ＡＴＲ測定に必要なプリズムの材質としてＫＲＳ－５を想定し、ＡＴＲ配置としては OTTO 法 (第２章参照) を採用する。この時、ＡＴＲ信号の理論計算式は、第２章ですでに述べた理論式を用いる。

ＡＴＲ信号を計算するためには、各層の比誘電率が必要である。ＭＱＷ試料の各部においては、第２章に示したように、比誘電率の表記として、次に示す式を採用する。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^{m} \frac{S\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\nu\omega} \tag{6.1}$$

GaAs 、AlAs 、AlGaAs（Al 混晶比 0.3）の各誘電率パラメータは、表 6.1に示す[7,8]。表において、一つの物質に対して２段のパラメータの組がある。上段は文献からの引用であり、下段は今回得られた誘電率パラメータである。AlGaAs(Al 混晶比 0.3) のパラメータは、振動子が二組であるので２段になっている。

次に、式 6.1とこの表のパラメータを採用した時の誘電率分散を図 6.2に示す。上側 (a) と下側 (b) がそれぞれ、誘電率の実部と虚部の周波数分散である。

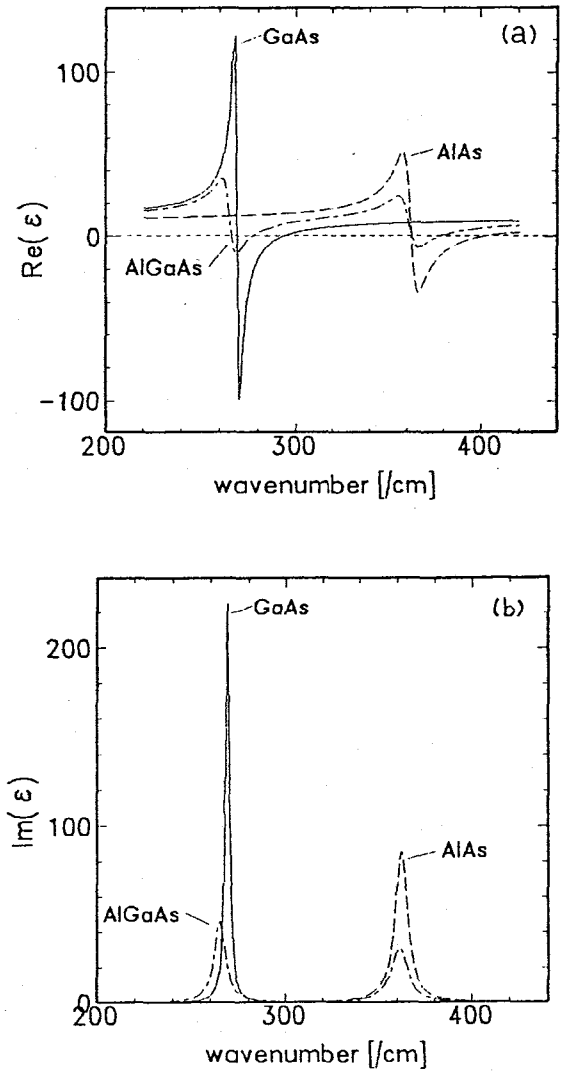


図 **6.2** GaAs 、AlAs と $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ の誘電率分散。(a) と (b) は、それぞれ誘電率の実部と虚部の誘電率周波数分散である。

表 6.1 GaAs 、AlAs の誘電率パラメータ

material	ϵ_∞	S	ω_{TO}[cm^{-1}]	ω_{LO}[cm^{-1}]	ν[cm^{-1}]
GaAs[7]	10.9	2.03	269	293	2.4
this work	11.0	2.13	265	290	3.9
AlAs[8]	8.2	1.9	362	404	8.0
this work	8.5	1.87	361	399	4.2
AlGaAs[7]	10.5	1.24	265	278	7.2
		0.93	361	379	10.8

図 6.2より、光の周波数によって、ＳＰ活性（比誘電率が負の状態）媒質となる物質が異なることがわかる。例えば、GaAs/AlGaAs の組み合わせでは、277 から 293cm^{-1}の領域で GaAs がＳＰ活性媒質、267 から 269cm^{-1}と 363 から 377cm^{-1}の領域で AlGaAs がＳＰ活性媒質となる。また、GaAs/AlAs の組み合わせでは、364 から 382cm^{-1}の領域で AlAs がＳＰ活性媒質となる。

一方、プリズムの材質がＫＲＳ－５であるので、真空での光の波長を$\lambda_0 \mu$ mとすると、プリズムの比誘電率は次の式で与えられる[9]。

$$\epsilon_p(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^{5} \frac{a_i \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - \lambda_i^2} \tag{6.2}$$

ここで、空気層の比誘電率は 1 とおいた。ただし、$a_1 = 1.8293958$ 、$a_2 = 1.6675593$ 、$a_3 = 1.1210424$ 、$a_4 = 0.0451336$ 、$a_5 = 12.380234$ 、$\lambda_1^2 = 0.0225$ 、$\lambda_2^2 = 0.0625$ 、$\lambda_3^2 = 0.1225$ 、$\lambda_4^2 = 0.2025$ 、$\lambda_5^2 = 27089.737$ である。

次に、以上の式 6.1と式 6.2を用いて、ＡＴＲ信号の理論計算を行った。まず計算を行ったのは、GaAs 井戸層 10nm 、AlGaAs 障壁層 10nm の半無限 GaAs/AlGaAs(Al 混晶比 0.3) ＭＱＷ試料である。図 6.2より、277cm^{-1}から 293cm^{-1}にかけて、GaAs 層部分がＳＰ活性媒質となるので、その付近の周波数領域に注目した。

図 6.3に示してあるのは、空気層の厚さが３ μ m、入射光の周波数を 280cm^{-1}とした角度スキャンＡＴＲ信号である。同じ図に、比較のため GaAs 単結晶試料を用いた場合の計算結果（破線）も示す。GaAs 単結晶試料（破線）の反射率が、大きく落ち込んでいる部分は、GaAs 表面でのＳＰ励起により光エネルギーが持ち去られた結果生じたる反射率の減衰であると考えられる。

$k_{\parallel} = 2300$cm^{-1}付近におけるＭＱＷ試料での反射率の減衰が、ＳＰの励起によるのかを調べるため、電界のｘ方向成分Ｅｘの深さ（ｚ）方向強度 $|E_x|$ 分布を計算したのが図 6.4 である。もちろん入射光の周波数は２８０ cm^{-1}とし、空気層の厚さは３μm とした。この図では、ＭＱＷ試料表面（ｚ＝０）での $|E_x|$ の値を１としてある。明らかに $|E_x|$ は、ＭＱＷ／空気界面で極大となっている。また、式 2.38のλの値についても、その虚数部は実数部に比べ無視できる大きさである。したがって、図 6.3における反射率の減衰は、ＭＱＷ試料におけるＳＰの励起によって生じたものと結論づけられる。

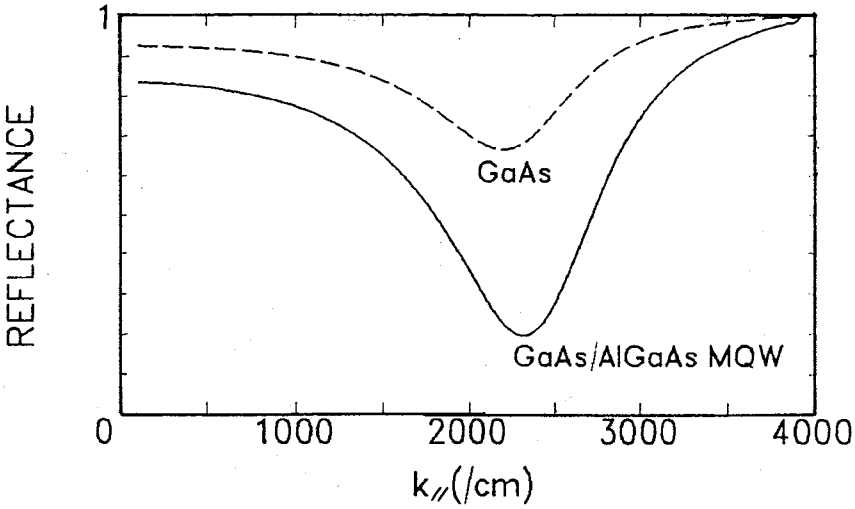


図 **6.3** GaAs/$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ ＭＱＷ試料の角度スキャンＡＴＲスペクトル

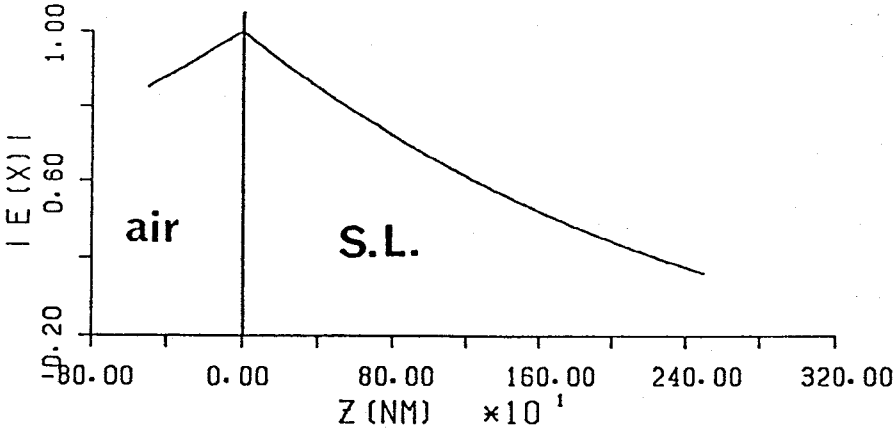


図 **6.4** $|E_x|$ の深さ方向分布

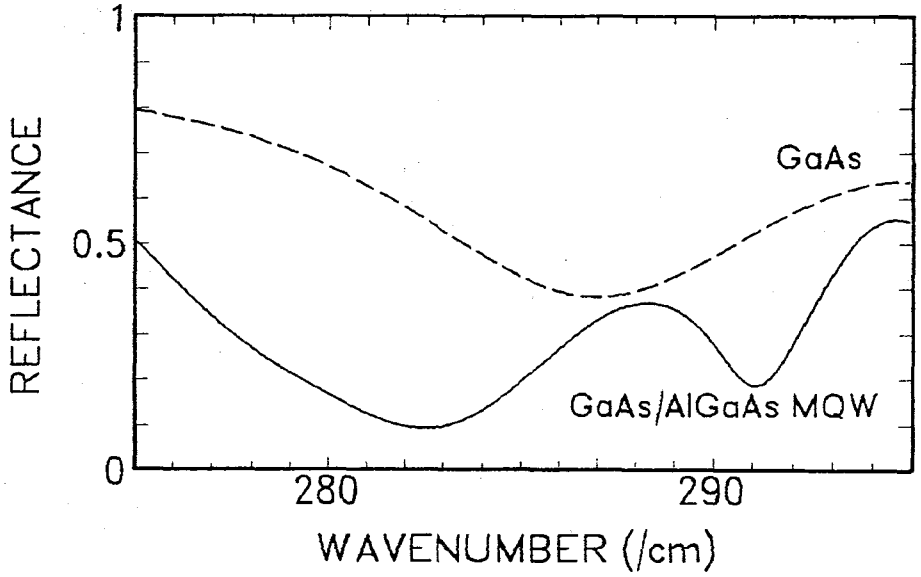


図 6.5 入射角３５度でのＭＱＷ試料の周波数スキャンＡＴＲスペクトル

GaAs 単結晶試料とＭＱＷ試料のそれぞれのＡＴＲ信号曲線を比較すると、ＭＱＷ試料の場合の半値幅が、GaAs 試料の場合より大きいことが分かる。これは、AlGaAs 層における、光学格子振動のダンピングによって生じている。すなわち、ＭＱＷ層部分でのダンピングが、GaAs 試料と比較して大きいことに由来する。また、ＭＱＷ試料において最も強く信号が減衰している所の $k_{\parallel}$ は、GaAs 試料の場合と比べて大きな値となっている。これも、AlGaAs 層のダンピングが原因であると思われる。

次に、先の場合と同じ配置において入射角を３５度に固定した時の、周波数スキャンＡＴＲスペクトルの理論計算結果を図 6.5に示す（実線)。先の場合と同様に、比較のためにGaAs 試料を用いた場合のＡＴＲスペクトルの理論計算結果を破線で示してある。

図 6.5を見ると、ＭＱＷ試料において、反射率が減衰している部分が２つあり、そのどちらも GaAs 試料の反射率が減衰している部分と位置（周波数）がずれている。また、反射率が減衰している部分の半値幅が、GaAs の場合に比べ大きい。半値幅の違いの原因は、角度スキャンスペクトルにおける半値幅の違いの原因と同じく、ＭＱＷ層でのダンピングが GaAs 試料に比べ大きいことによって生じている。ＭＱＷ試料における 282cm^{-1}付近で反射率が最小となっている減衰の形状は、GaAs 試料でのローレンツ型の減衰スペクトルと異なり、やや複雑な形状をしている。これは、AlGaAs 層部分の誘電率が、この領域で周波数分散を生じており、一定の値となっていないことが原因であると考えられる。一方、

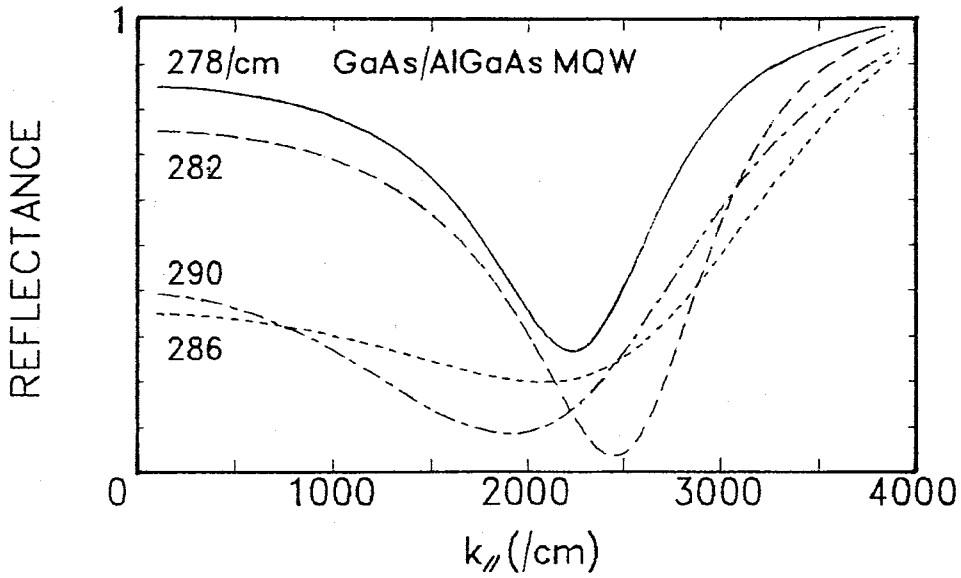


図 **6.6** 入射光の周波数が異なる場合の角度スキャンＡＴＲスペクトル。
空気層の幅は 3 μ m。GaAs 層と AlGaAs 層の幅は、共に 10nm。

292cm^{-1}に反射率の最小を持つ構造は、通常のポラリトンの励起条件である、空気と GaAs 層の誘電率の和が負（$(\epsilon_A + \epsilon_g) < 0$）であるといる条件を満たしていないので、後述する仮想モードの励起による反射率の減衰であると考えられる。

異なった周波数の入射光に対する、角度スキャンＡＴＲ信号の理論計算結果を図 6.6に示す。周波数は、278cm^{-1}から 290cm^{-1}の間で変化させた。試料、膜厚とも先の場合と同一の条件とした。周波数が高くなるにつれ、減衰の幅が急激に大きくなる。また、反射率が最小となる $k_{\|}$の値に着目すると、周波数が高くなるにつれて $k_{\|}$は大きくなっていくが、ある最大値をとった後は減少していく。

この現象を解釈するために、ＳＰの分散関係を計算した（図 6.7）。上側（ａ）と下側（ｂ）は、それぞれ $k_{\|}$の実数部と虚数部の分散関係を示す。図中には２本の分散曲線が現れている。ここで、ＡＴＲ配置でのＳＰには、表面モードと仮想モードのふたつが存在する事に注意しておく[10]。ふたつのモードの基本的な違いは、プリズム内の電磁場のｚ方向への伝搬方向が異なる点にある。表面モードは、ＡＴＲプリズムの底面のエバネセント波からＳＰへエネルギーが注入されるようなモードであり、プリズム内の電磁場の振幅は試料面から遠ざかるにつれて減衰する。仮想モードのプリズム内の電磁場振幅は、試料面から

遠ざかるにつれて増大している。このモードでは、ＳＰのエネルギーが、プリズム底面のバネセント波を通してプリズム側へとエネルギーが流れだしている。したがって、プリズムの存在がＳＰのダンピングとして働くモードである。

図 6.7において、実線がＳＰの表面モードであり、破線が仮想モード、丸印は角度スキャンＡＴＲ信号が最小となる点を示したものである。明らかに、$284\mathrm{cm}^{-1}$付近から、バックベンディング（周波数は高くなるのに波数が小さくなる）現象が生じているのがわかる。丸印は、バックベンディングが生ずる周波数まで、表面モードによく一致している。しかし、それ以上のバックベンディングが生じている周波数では、一致していない。このような現象は、プリズム／金属薄膜／空気という配置においても観測されている[11]。すなわち、この周波数領域では、ＡＴＲ信号から、ＳＰの分散関係を評価する事はできない。

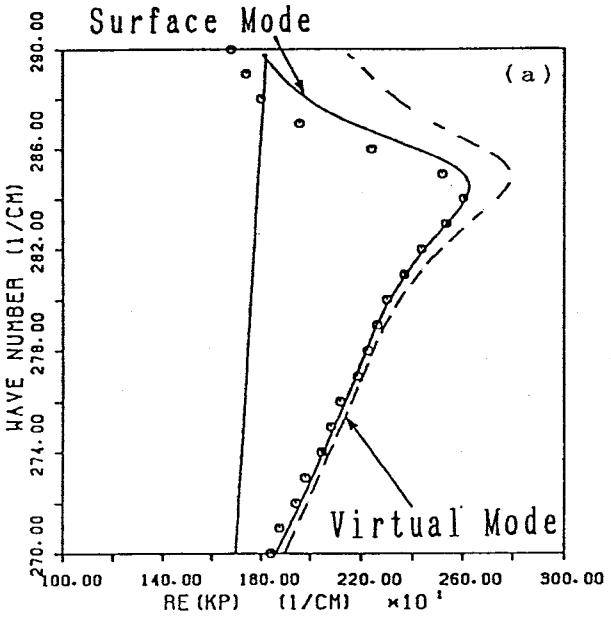
金属／空気界面でのＳＰの分散関係でみられるバックベンディングは、金属の誘電率の実部と空気の誘電率の和が０となった周波数から高周波数側で生ずる[12]。ＭＱＷ試料の場合、金属膜の場合との比較から、GaAs の誘電率の実部 $\mathrm{Re}(\epsilon_A)$ と AlGaAs の誘電率の実部 $\mathrm{Re}(\epsilon_B)$ の和が０（$\mathrm{Re}(\epsilon_A) + \mathrm{Re}(\epsilon_B) = 0$）となった周波数からバックベンディングが生ずると予測される。図 6.1の誘電率の分散関係をみると、周波数$\omega = 284\mathrm{cm}^{-1}$で $\mathrm{Re}(\epsilon_A) = -\mathrm{Re}(\epsilon_B)$ となっている。この周波数は図 6.7において、バックベンディングが始まる周波数と一致している。それゆえ、金属膜／空気の配置の場合と同じ原因でバックベンディングが生じていると思われる。これは、ＭＱＷ（ＳＬ）構造におけるＳＰが、各井戸層／障壁層界面に局在するＳＰの重ね合わせとしてあわらされるという考え方を強く支持する結果である。

次に、図 6.7における、バックベンディングの周波数領域で丸印と実線とが一致しない原因を考える。角度スキャンＡＴＲ信号を計算する場合、入射角θを変化させるので、波数の試料表面に平行な成分 $k_{\parallel}$は実数となる。一方、分散関係での $k_{\parallel}$は複素数であり、バックベンディングが生じている周波数領域では、$k_{\parallel}$の虚数部はその実数部に比べて無視できない大きさとなっている。この時、ＡＴＲ信号のディップ位置はＳＰの励起位置と一般的には一致しない。すなわちＳＰの分散関係をＡＴＲ信号から求める事はできない。

OTTO 配置のＡＴＲ法では、プリズムと試料との間の空気層の厚さを変えることにより、試料表面のＳＰに対する入射光と反射光の結合の強さの制御をしたり、試料内部へのエネルギーの浸透を調節することにより、様々な情報を得ることができる。そこで、これまで用いたものと同一の試料について、空気層厚 d_gを１μｍから１２μｍまで変化させた時の、角度スキャンＡＴＲ信号の計算を行った。その結果を図 6.8に示す。

スペクトルの形状を比較すると、d_gが小さくなるにつれてＳＰの励起による反射率の減衰の半値幅が大きくなることが分かる。これは、プリズムが試料に近づくことによって、試料のＳＰへのエネルギー注入が容易になると同時に、ＳＰのエネルギーがプリズム側へ逃げやすくなることが原因である。ＳＰのエネルギーがプリズム側へ逃げるということは、プリズムによるダンピングが生じているということである。また、反射率が最小となる $k_{\parallel}$の値は、d_gが小さくなるにつれて大きくなる。この現象は、真空／金属配置のＳＰの場合にも見られる現象である[12]。

ＭＱＷ構造においては井戸層幅と障壁層幅を変化させることにより、電子・正孔の量子化準位を変えることができる。ここでＡＴＲ信号を観測している様な$300\mathrm{cm}^{-1}$付近の周波数帯では、キャリアの密度が十分低い時、誘電率に量子化準位の変化は無関係である。した



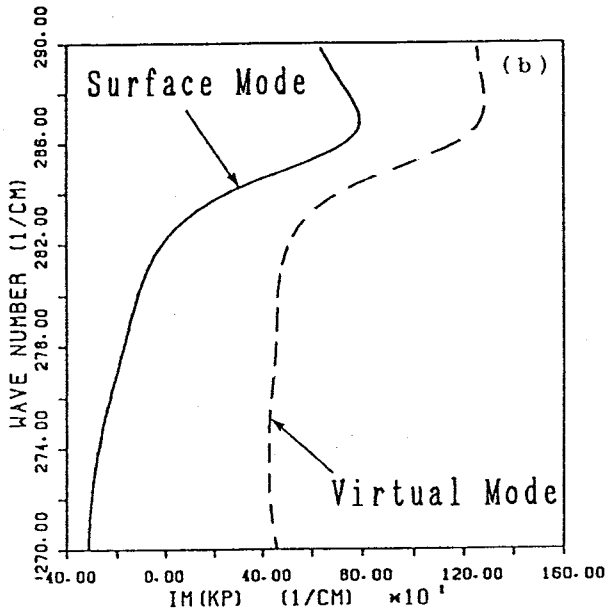


図 **6.7** $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ ＭＱＷ試料におけるＳＰの分散関係。⊙印は、角度スキャンスペクトルにおいて信号強度が最小となる $k_{\parallel}$ を示したもの。

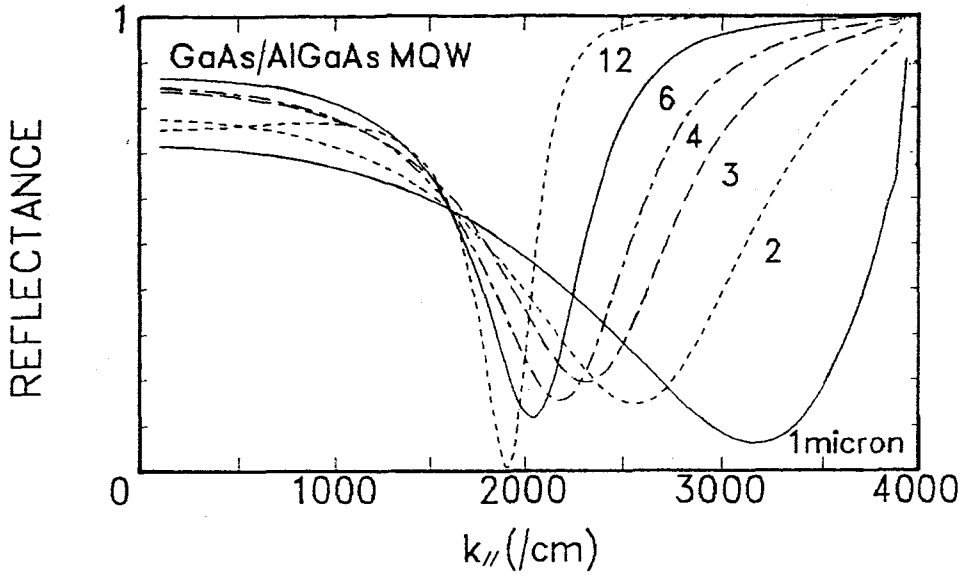


図 6.8 空気層を変化させた場合のＭＱＷ試料の角度スキャンＡＴＲスペクトル。空気層の厚さは１～１２μｍの間で変化させた。入射光の周波数は 280cm^{-1}。

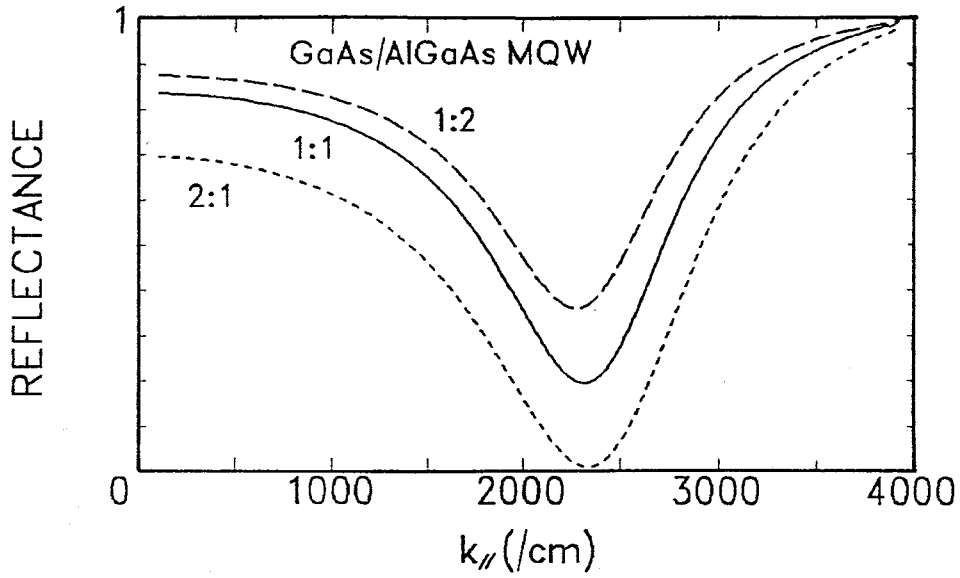


図 **6.9** GaAs 層と $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 層の層厚比（d_A: d_B）を変化させた場合の角度スキャンＡＴＲスペクトル。入射光の周波数は 280cm^{-1}。

がってＡＴＲ信号の基本構造には余り大きな変化が現れないと考えられる。この井戸層幅と障壁層幅の変化によるＡＴＲ信号の変化の予測を確認するため、GaAs 層と AlGaAs 層の層厚の和（$d_A + d_B$）を一定にし、二つの層厚の比 d_A: d_Bをかえて、角度スキャン（図 6.9）および周波数スキャン（図 6.10）ＡＴＲ信号を計算した。$d_A + d_B$の値は 20nm として、d_A: d_Bを 2:1 、1:1 、1:2 と変化させた。

角度スキャンの結果（図 6.9）をみると、d_A:d_Bの値が小さくなるにつれ、わずかに反射率の減衰の位置が波数の大きい方へシフトしている。また、同時に減衰の半値幅が大きくなっている。これは、この周波数領域でもダンピングをもつ AlGaAs 層の割合が増えたため、エネルギーが AlGaAs 層で消費されることに由来する。周波数スキャンでの結果（図 6.10）は、d_A: d_Bの値が小さくなるにつれ、反射率の減衰の位置が低周波数側へずれ、減衰の半値幅はおおきくなっている。この結果も、角度スキャンの場合と同様に解釈できる。

これまでは無限周期のＭＱＷ試料を想定してきたが、有限周期の場合は、ＳＰが存在しているＭＱＷ層厚に依存して、ＡＴＲ信号が変化することが予想される。そこで、基板を GaAs とし、GaAs と AlGaAs 一組の数（周期数Ｌ）を変えて角度スキャンＡＴＲ信号を計算した。入射光の周波数は 280cm^{-1}、空気層厚は 3 μm、各 GaAs 層と AlGaAs 層の厚さはすべて 10nm とした。計算結果を図 6.11に示す。

スペクトル形状の比較より、Ｌが増えるにつれ反射率の最小値は小さくなることが明かとなった。また、Ｌ＝６００の場合は無限周期のＭＱＷ試料におけるＡＴＲスペクトルと

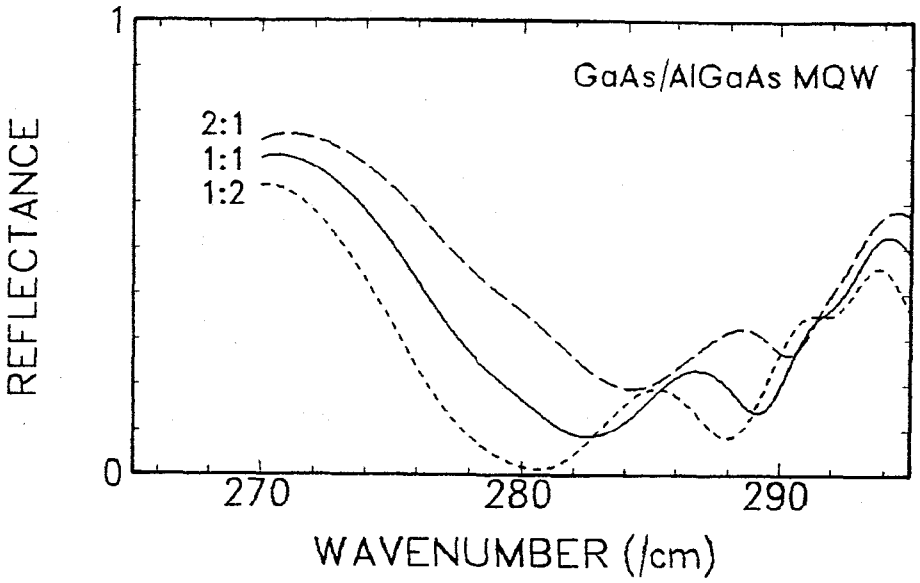


図 **6.10** GaAs 層と $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 層の層厚比を変化させた場合の周波数スキャンＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度。

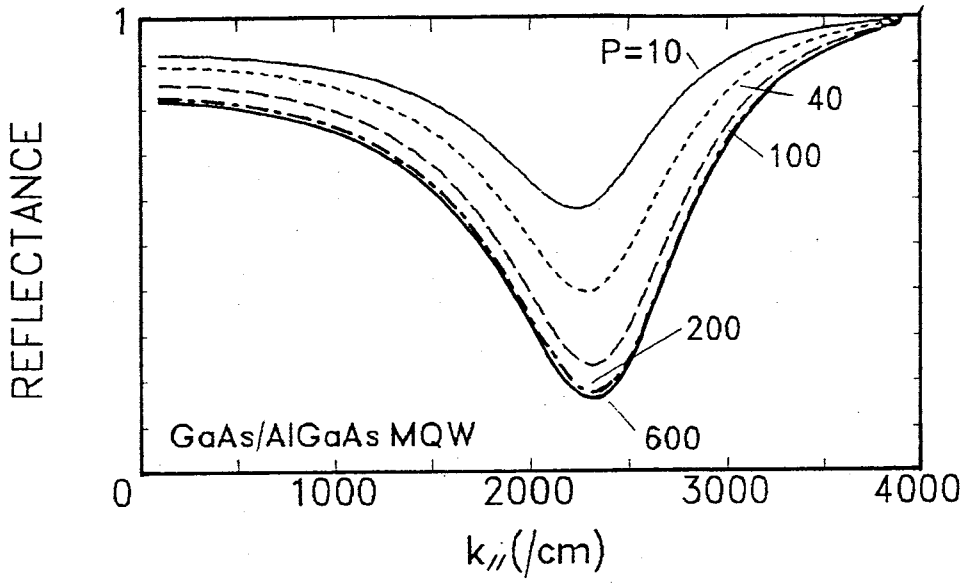


図 **6.11** ＭＱＷ試料の周期数を変化させた場合の角度スキャンＡＴＲスペクトル。入射光の周波数は 280cm^{-1}、空気層厚は 3 μ m、各 GaAs 層と AlGaAs 層の厚さは共に 10nm 。

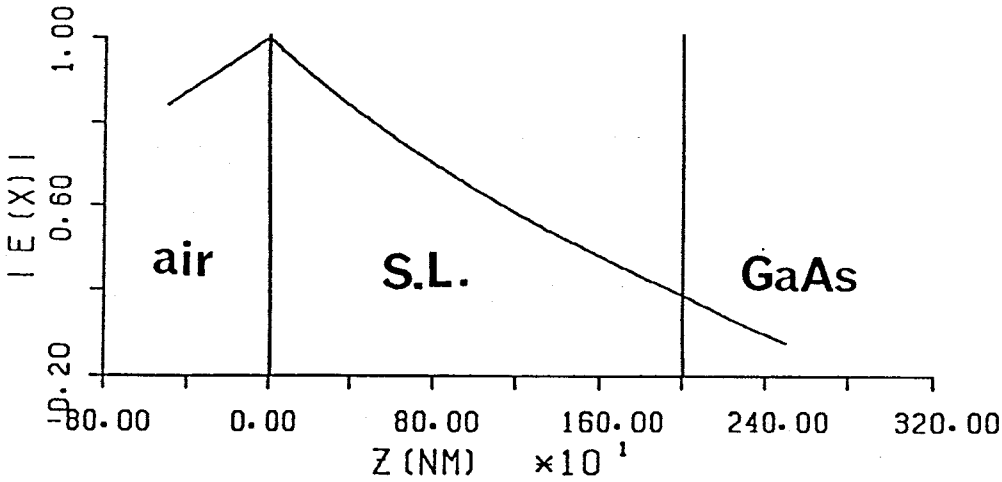


図 6.12 周期数１００のＭＱＷ試料における $|E_x|$ の深さ方向分布。入射光の周波数は 280cm^{-1}。

同じ形状となった。Ｌが小さい場合はＭＱＷ層内に局在するＳＰのエネルギーは容易に基板側へと逃げるため十分な共鳴スペクトルが得られない。しかし、Ｌが増加するにつれＭＱＷ層の厚さが大きくなり、基板側へと逃げ出すＳＰのエネルギーが減少していくことに対応する。以上の説明は、次に示す $|E_x|$ の深さ方向分布を描ことで容易に理解される。

Ｌ＝１００の場合について、$|E_x|$ の深さ方向分布の計算結果を図 6.12に示す。半無限ＭＱＷでの場合と同様に、ＭＱＷ／空気界面で最大となる電界分布が得られた。また、式 2.38 によって得られるλの値についても、その虚数部は実数部に比べ無視できるとの結果を得た。すなわち、有限周期のＭＱＷにおいても、ＳＰの励起によって反射率の減衰が生じていることが確認された。

周期数１００の場合ではＭＱＷ／ GaAs 界面での電界強度は、ＭＱＷ／空気界面の４０パーセント程度もあり、ＳＰのエネルギーのかなりの部分が GaAs 基板側に存在していることがわかる。このことが、先に述べたＬの値による減衰強度の違いの原因となっている。

次に、GaAs ／ AlAs ＭＱＷ試料（ GaAs 層幅、AlAs 層幅共に 10nm ）についてＡＴＲ理論曲線を計算した。これは、本研究にあたって入手したＭＱＷ試料が GaAs/AlAs 構造であるので、次節に示すＡＴＲ信号の実測値がどのようになるを予測するために行ったものである。計算においては、試料の周期数が半無限の場合と２５周期の場合を考え、空気層の厚さを３ μ mとし、入射角を３５度に固定した周波数スキャンＡＴＲ法に対して行っ

た。AlAs 層と GaAs 層がそれぞれＳＰ活性となる領域に注目して、200cm^{-1}から 450cm^{-1}の範囲で計算した結果を、図 6.13に示す。

図 6.13(ａ) に示す半無限試料の場合、反射率の減衰部が数多く見られる。360cm^{-1}～290cm^{-1}の間には、バルクポラリトンの励起による反射率の減衰が見られる。また、(ｂ) に示す２５周期試料の場合、バルクポラリトン励起による反射率の減衰が見られない。バルクポラリトンは導波的に試料内部を伝搬するモードであり、有限なＭＱＷでは導波モードとなる。270cm^{-1}～ 290cm^{-1}における反射率の減衰部分と、370cm^{-1}～ 405cm^{-1}における反射率の減衰部分がいわゆるＳＰの励起による反射率の減衰である。

GaAs/AlGaAs ＭＱＷの場合との大きな違いは、GaAs の光学格子振動に由来するＳＰの励起による 280cm^{-1}付近の反射率の減衰部分と、AlAs の光学格子振動に由来するＳＰの励起による 380cm^{-1}付近の反射率の減衰部分がともに３つの部分に分かれて見られることである。３つの減衰部分のうち最も周波数が大きいものは、GaAs/AlGaAs ＭＱＷ試料においても観測された、仮想モードの励起による減衰であり、残り２つは表面モードの励起による反射率の減衰である。GaAs/AlGaAs ＭＱＷの場合は AlGaAs 層でのダンピングが大きいため、これらの３つのモードが分離されなかったと考えられる。半無限ＭＱＷにおいては、それぞれの減衰の形状は、ローレンツ型である。一方２５周期の場合は、280cm^{-1}での減衰の形状は非ローレンツ型であり、この原因は、ＭＱＷ層の厚さがモードを分離するには十分でないため、３つのモードが重なりあって一つの減衰部分を形成していることによる。２５周期試料の場合、380cm^{-1}付近の反射率減衰は、370cm^{-1}と 405cm^{-1}の２つのディップ（反射率が減衰している部分）から構成され、見かけ上幅が広くなっている。これは、周期数２５周期の GaAs/AlAs ＭＱＷではＭＱＷ層の厚さが十分でないためモードが分離されなかったことが原因である。

図 6.13(ｂ) の 380cm^{-1}付近における、２つの反射率の減衰の由来を明らかにするため、373cm^{-1}、397cm^{-1}の周波数について、電界のＭＱＷ表面に平行なｘ方向成分Ｅｘの深さ（ｚ）方向強度 $|E_x|$ 分布を計算した。比較のため、280cm^{-1}での計算も行った。その計算結果を図 6.14に示す。この図では、ＭＱＷ試料表面（ｚ＝０）での $|E_x|$ の値を１としてある。

いずれの周波数とも、ＭＱＷ／空気界面における $|E_x|$ は、極大となっている。280cm^{-1}での $|E_x|$ は、基板中において、深さ方向に対して減衰していく。このことは、280cm^{-1}でのＳＰは、GaAs の格子振動に由来するものである事を考えれば、GaAs 基板中でもＭＱＷ／ GaAs 界面にＳＰが存在していることを示す。一方、373cm^{-1}、397cm^{-1}の $|E_x|$ については、GaAs 基板はＳＰ不活性であり、しかも、これらの周波数では格子振動のダンピングがほとんど無視できるので $|E_x|$ の値は深さ方向に対して変化がない。

373cm^{-1}の $|E_x|$ は、ＭＱＷ層内で深さ方向に指数関数的に減衰し、式 2.38中のλの実数部が虚数部に比べ十分大きいので、AlAs の格子振動が関与したＳＰがこの周波数で励起されていると結論づけられる。しかし、397cm^{-1}の $|E_x|$ は、表面で最大となってはいるが、AlAs の比誘電率に着目すると、通常のＳＰ励起とは事情が異なることがわかる。397cm^{-1}では、誘電率の実部は負であるものの、虚数部と実数部の絶対値を比較すると、ほとんど大きさが同じである。また、GaAs と AlAs の誘電率の実部の絶対値を比較すると、GaAs の方が値が大きいので、AlAs/GaAs 界面にＳＰが励起する条件を満たさないことがわかる。

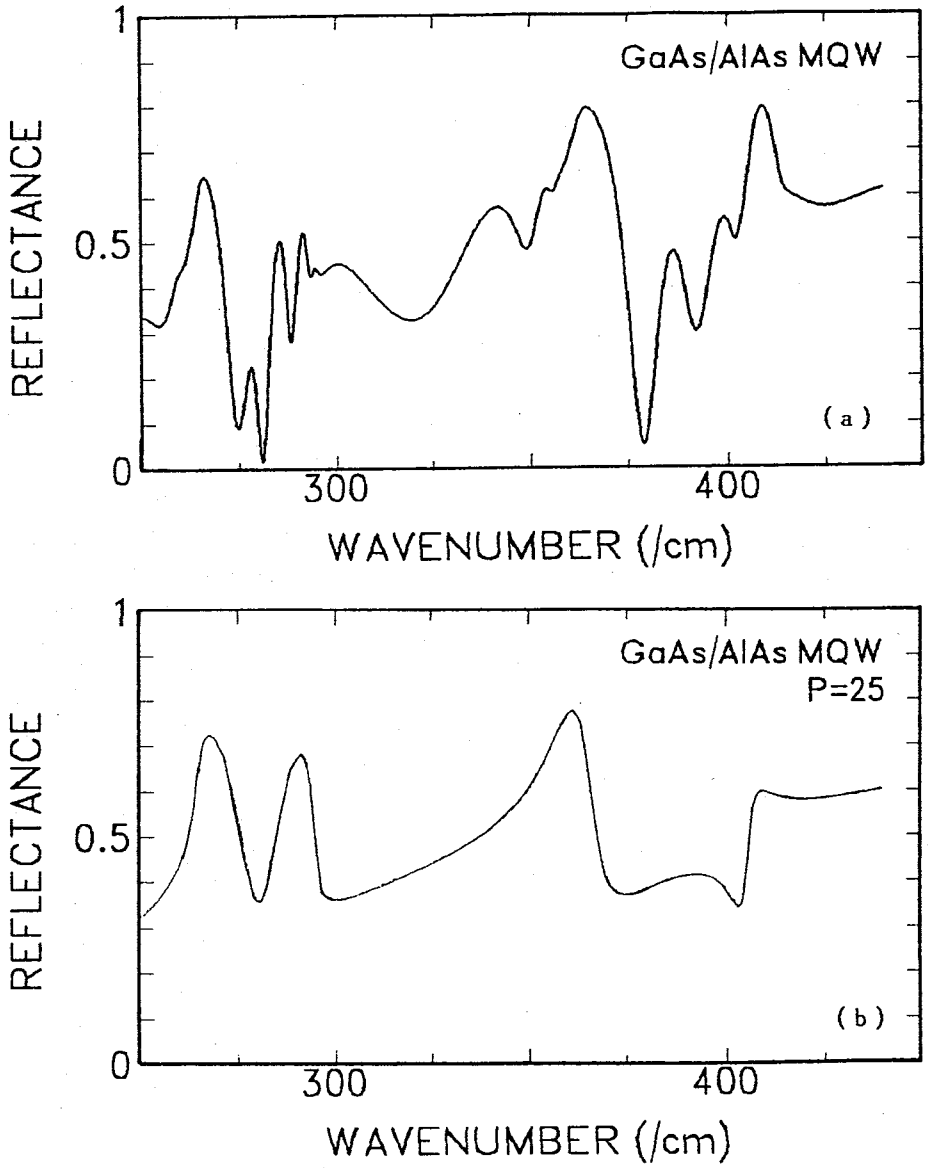


図 **6.13** GaAs/AlAs ＭＱＷ試料のＡＴＲスペクトル。(a) と (b) は、それぞれ半無限周期と 25 周期のＭＱＷ試料に対するＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度、空気層幅は 3 μ m、GaAs 層と AlAs 層の幅は共に 10nm 。

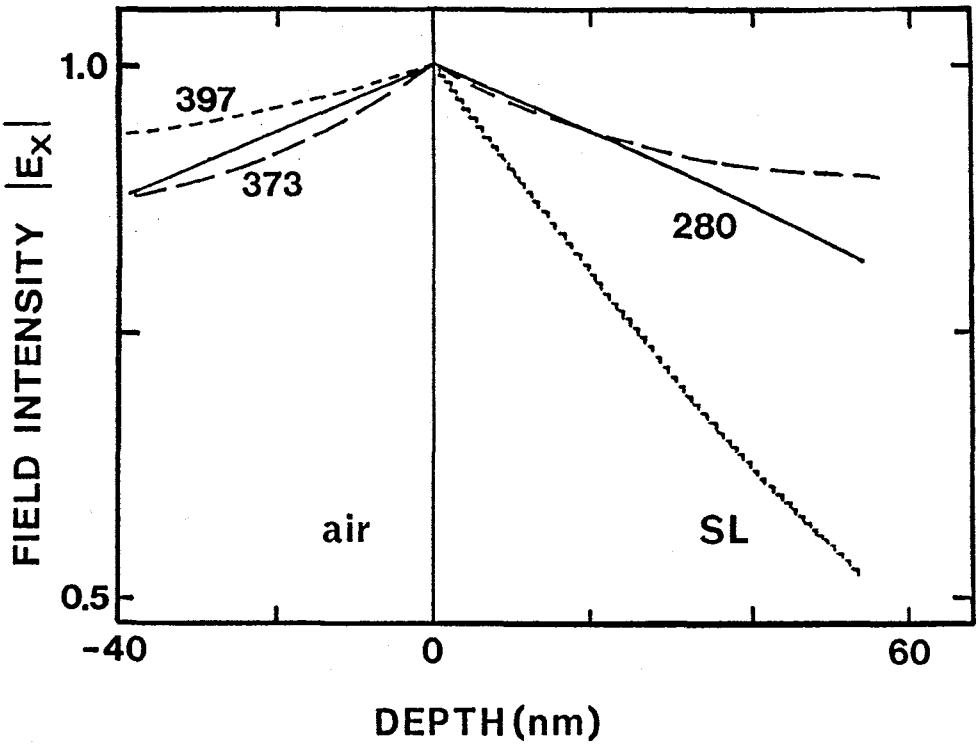


図 6.14 GaAs/AlAs ＭＱＷ試料における $|E_x|$ の深さ方向分布。入射光の周波数を 280 、373 、397cm^{-1}と変化させた場合の計算結果。入射角は 35 度、空気層の幅は 3 μ m。

このようなモードは、損失が大きく、通常、我々がＳＰと呼んでいるFanoモードタイプのＳＰではなく[13-16]、先ほどのGaAs/AlGaAs ＭＱＷ試料でみられた仮想モードであると結論づけられる。

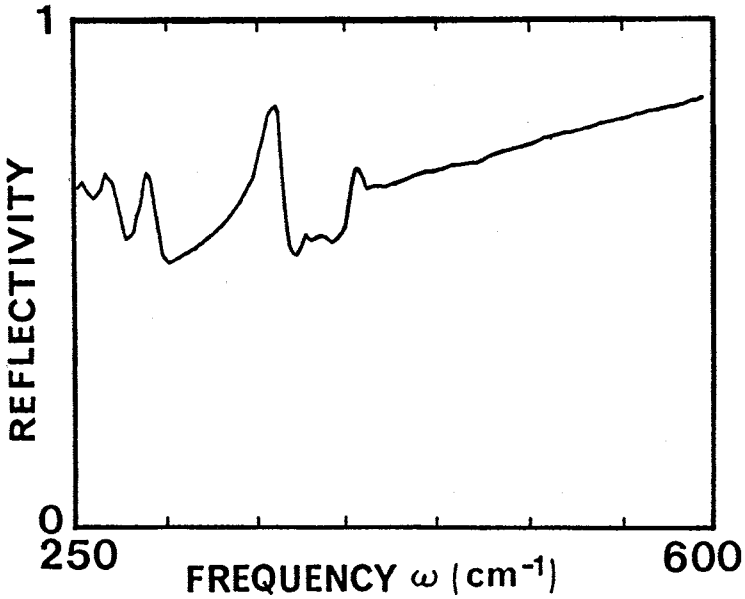


図 6.15 実験によって得られたGaAs/AlAs ＭＱＷ試料のＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度、GaAs 層と AlAs 層の幅は共に 10.2nm 。

6.3 GaAs/AlAs 多重量子井戸試料に対する実験結果の解析

ＭＱＷ試料として、GaAs 層と AlAs 層ともに 10.2nm の厚さを持ち、GaAs 層と AlAs 層の２５周期の GaAs/AlAs ＭＱＷ試料を用意した。GaAs ／ AlAs ＭＱＷ試料に対する周波数スキャンＡＴＲ測定は、第３章に示した測定系で行った。OTTO 配置で必要な空気層は、厚さ３μｍのフィルムに窓を付け、試料と共にプリズムに押しつけることでもうけた。ＴＭ（ｐ）偏光の入射光の入射角は、３５度とした。また、測定の周波数領域は、250cm^{-1}から 600cm^{-1}までであり、その周波数分解能は 1cm^{-1}である。

図 6.15の実線が、測定されたＡＴＲスペクトルである。280cm^{-1}と 380cm^{-1}付近に、明らかな反射率の減衰がある。それぞれの特徴として、280cm^{-1}の減衰は比較的鋭く、380cm^{-1}の減衰は幅が広く、370cm^{-1}付近と 395cm^{-1}付近に中心周波数がある２つの減衰ピークの合成からなる形状と考えることもできる。なお、270cm^{-1}以下の周波数では、ＫＲＳ－５の透過率が非常に悪くなるため、スペクトルのデータは信頼性に欠ける。

前節での理論計算結果（図 6.14）と比較すると、280cm^{-1}と 380cm^{-1}の減衰は、それぞれ GaAs での格子振動と AlAs での格子振動に由来するＳＰの励起に対応することが分かる。また、380cm^{-1}付近での幅の広い減衰も予測された通りである。370cm^{-1}から 390cm^{-1}付近で、理論計算では現れなかった、反射率が波打つような変化が観測されている。その原因としては、ＭＱＷ（やＳＬ）構造をとることによる AlAs 層での格子振動が折り返され

る[17]効果の影響であると思われるが、その詳細は現段階では不明である。このことは、格子振動の折り返しがより強く現れるような、GaAs/AlAs の周期長の短い試料にたいしてＡＴＲ測定を行えばよりはっきりと分かるであろう。この格子振動の折り返しの効果に関しては、次章で詳細に取り扱う。

次に、GaAs と AlAs の誘電率パラメータおよび、空気層厚さを変化させることで、ＡＴＲスペクトルの理論計算結果の実測結果に対するベストフィットを行った。GaAs 層と AlAs 層の誘電率は、式 6.1で表現されるとし、バッファ層と基板層は区別なく、GaAs で構成されているとした。また、GaAs 井戸層と AlAs 障壁層の厚さは、ともに 10.2nm として固定した。ここで、式 6.1における誘電率パラメータは、ϵ_∞、Ｓ、ω_{TO}、νの４つ存在し、GaAs と AlAs の系では、誘電率パラメータは８つ（＝４×２）となる。

図 6.16が、ベストフィットさせた理論計算ＡＴＲスペクトル（破線）と実験結果（実線）との比較である。丸で囲んである部分は拡大した図を示してある。270cm^{-1}以下をのぞいては、全体的にみて一致している。

この 270cm^{-1}以下の不一致は、（１）ＫＲＳ－５は、この付近から低周波数側で光の吸収が生ずるのに対して、計算した式にはＫＲＳ－５での吸収の効果が入っていないこと、（２）この付近での光の吸収によって、実測データの誤差が大きくなったこと、（３）屈折率の周波数分散によってプリズム底面において入射光を平行にできなくなったこと、が原因と考えられる。

そのほかに、280cm^{-1}と 380cm^{-1}付近の反射率の減少している部分にわずかな不一致がみられる。280cm^{-1}付近では、反射率の減少の程度が異なり、380cm^{-1}付近では、375cm^{-1}から 390cm^{-1}にかけての波打つような反射率の変化が理論計算では再現されていない。そして、400cm^{-1}付近の反射率の立ち上がりが、理論計算では鋭すぎる。この不一致を説明できるものとしては、

1. ＭＱＷ（ＳＬ）構造であることによって生じた光学格子振動の折り返しの効果と、
2. 光学格子振動のダンピングが周波数依存性を持っていることによる効果、
3. 特に 280cm^{-1}付近に関しては、ＫＲＳ－５プリズムの吸収による効果、
4. 何らかの原因によって、半無限ＭＱＷで見られるように表面モードが２つに分離した、あるいは導波モードが励起されたことによる効果、
5. ＭＱＷ層内の GaAs/AlAs 界面に存在する振動モードが励起された効果、

などが考えられる。1. については、光学格子振動の折り返し効果を観測するには、ＭＱＷの周期長が長すぎるので考慮にいれる必要がないと考えられる。2. と 3. と 5. は、理論計算には取り入れていない。4. については、ＭＱＷ層の厚さが１μｍ程度以上の時に観測される現象であるのに対して、本試料ではＭＱＷ層の厚さが 0.5 μｍであるので不一致の原因とは考えにくい。2. と 3. と 5. が、不一致の原因である。

理論計算値のベストフィットによって得られた誘電率パラメータを、表 6.1に示す。GaAs[7]、AlAs[8]についての文献での値（表 6.1）と比較すると、（１）今回得られた GaAs の横光学

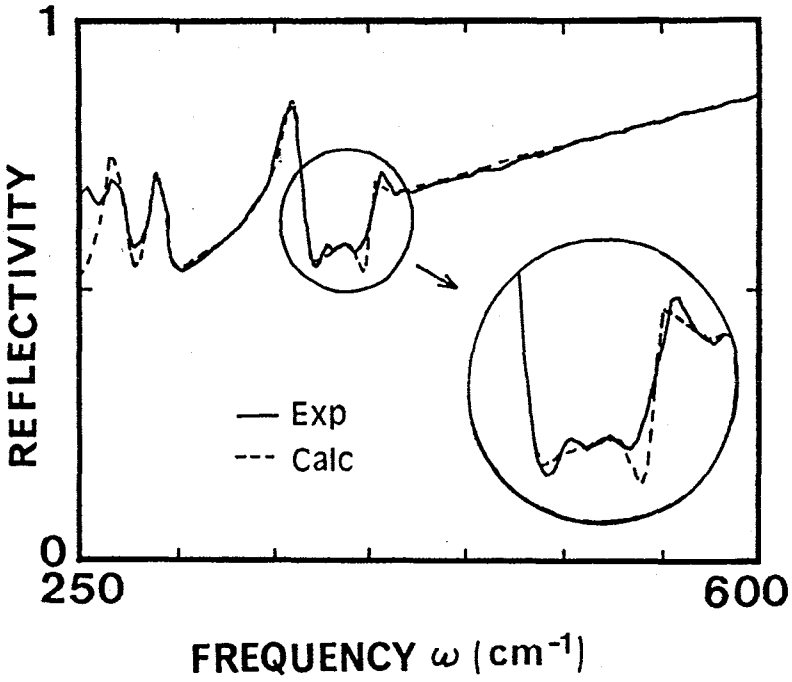


図 6.16 理論計算と実験結果によるＡＴＲスペクトルの比較。実線は実測スペクトル。破線はベストフィットによって得られた理論スペクトル。

格子振動の周波数ω_{TO}の値が、文献の値に比べ低周波数側にあること、（２）今回のAlAsの格子振動のダンピングの大きさνが、文献の値に比べずいぶん小さいこと、がわかる。

まず、GaAsのω_{TO}に関して考える。振動周波数のズレを生ずる原因としては、GaAs層にかかる応力、格子振動の非調和振動性などがある。ＭＱＷ構造では、格子定数や熱膨張率の異なる２種類の物質を極めて短い周期長で交互に積み重ねるので、各層に大きな応力が存在しやすい。GaAs/AlAsの組み合わせでは、GaAs層に引っ張り応力、AlAs層に圧縮応力が加わる[18]。GaAs層での引っ張り応力とAlAs層での圧縮応力は、横光学格子振動周波数ω_{TO}を、それぞれ、低周波数側と高周波数側へシフトさせる。ところが、表6.1中のAlAsのω_{TO}は、文献の値よりも低周波数側へシフトしている。したがって、GaAsのω_{TO}の低周波数側へのシフトは、応力によるω_{TO}のシフトだけでは説明ができない。

結晶中で、格子振動の非調和振動性が強い場合、ω_{TO}の値は低周波数側へシフトし、格子振動のダンピングが周波数依存性を示すことが知られている[19]。ベストフィットで得られたAlAsのω_{TO}が、文献の値よりも低周波数側にあることは、非調和振動による効果が無視できない事を示している。さらに、ＭＱＷ（ＳＬ）構造での各層に存在する応力は、非調和振動を増大させる。GaAs/AlAsＭＱＷの各層の厚さは10.2nmであり、各層で応力が加わった状態となっている。一方、文献の試料の厚さは、GaAsについては200 μm、AlAsについては1.2 μmであり、この場合、応力の影響はなかったものと考えられる。

次に、AlAsの格子振動におけるダンピングの大きさの違いについて考える。ダンピングの大きさは、AlAs膜とGaAs/AlAs界面の質の程度を表すと考えられる。AlAs膜の質を決定するものは、結晶性、不純物の濃度、キャリア密度、およびそれらの均一性と、AlAs膜厚の均一性がある。ここで用いた試料は、故意に不純物を添加していない試料であり、キャリア密度は10^{15}cm^{-3}以下である。このキャリア密度の数値は、最近のＭＢＥ技術で不純物を添加しないＭＱＷ試料としては、最も良好な部類にはいる。また、各層の膜厚の均一性・結晶性とGaAs/AlAs界面の滑らかさは、ＰＲ測定（第４章と第５章）から良い試料であることがわかっている。したがって、ベストフィットで得られたAlAsの格子振動のダンピングの大きさは、ＭＱＷ部分のAlAs層の質が高い事によって得られたものである。

6.4 まとめ

ＡＴＲ法を用いることによって、ＭＱＷ構造におけるＳＰが励起・観測できることを、GaAs/AlGaAs 半無限ＭＱＷ試料を想定した理論計算によって証明した。また、ＳＰの励起・観測を通じて、どの様な情報が得られるかの検討を理論計算によって調べた。

さらに、実際の GaAs/AlAs ＭＱＷ試料を用いて、周波数スキャンＡＴＲスペクトルを測定し、理論計算結果との比較により、GaAs と AlAs の誘電率パラメータを得た。その結果、AlAs の格子振動のダンピングはこれまでの報告より小さい値であることがわかった。また、理論計算では予測されなかったスペクトル構造が存在することがわかった。この構造の原因として、今回考慮にいれなかった、格子振動の非調和振動的な効果・超格子構造特有の格子振動の折り返しの効果が考えられる。この格子振動の折り返しの効果に関しては、次章で取り扱う。

以上のことは、ＡＴＲ法によるＳＰの励起・観測によって、半導体ＭＱＷ（ＳＬ）の物性評価が可能であること、ＡＴＲ法が半導体ＭＱＷ（ＳＬ）の物性評価を行う上で極めて有効な手法であることを示している。

参考文献

1 M.Fukui, and K.Matsugi, J. Phys. Soc. Jpn., 56, 2964(1987).

2 Y.Nagano, K.Matsugi, M.Haraguchi, and M.Fukui, J. Phys. Soc. Jpn, 58, 733(1989).

3 R.E.Camley, and D.L.Mills, Phys. Rev., B29, 1695 (1984).

4 B.L.Johnson, J.T.Weiler, and R.E.Camley, Phys. Rev., B32, 6544 (1985).

5 N.Raj, R.E.Camley, and D.R.Tilley, J. Phys. C 20, 5203(1987).

6 A.R.El-Gohary, T.J.Parker, N.Raj, D.R.Tilley, P.J.Dobson, D.Hilton, and C.T. R.Foxon, Semicond. Sci. Technol., 4, 338 (1989).

7 O.K.Kim and W.G.Spitzer, J. Appl. Phys.,50, 4362 (1972).

8 S.Perkowitz, R.Sudharanan, and S.S.Yom, Solid State Commun.,62, 645(1987).

9 M.J.Dodge, Section 1. in Handbook of Laser Science and Technology vol.4. Optical Materials:Part 2, ed. M.J.Weber (CRC Press,Inc., Boca Raton, Florida, 1986)p21.

10 P.E.Ferguson, R.E.Wallis, M.Belakhovsky, J.P.Jadot and J.Tomkinson, Surf. Sci., 76, 1127(1978).

11 E.T.Arakawa, M.W.Williams, R.N.Hamm and R.H.Ritchie, Phys. Rev. Lett., 31, 1127(1973).

12 R.W.Alexander, G.S.Kovener and R.J.Bell, Phys. Rev. Lett., 32, 154 (1974).

13 P.Halevi, Surf. Sci., 76, 64 (1978).

14 Surface Polaritons, ed. V.M.Agranovich and A.A.Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1982).

15 Electromagnetic Surface Modes, ed. A.D.Boardman (Wiley, New York, 1982).

16 M.Takabayashi, H.Shiba, M.Haraguchi and M.Fukui, J. Phys. Soc. Jpn., 61, 2550 (1992).

17 H.Chu, and Y.C.Chang, Phys. Rev., B38, 12369(1988).

18 N.Nishioka, Y.Shinoda and Y.Ohmachi, J. Appl. Phys., 57, 277(1985).

19 K.Hisano, F.Placido, A.D.Bruce and G.D.Holah, J. Phys., C5, 2511(1972).

第7章

超格子試料の全反射減衰（ＡＴＲ）法を用いた評価

7.1 序論

半導体において、赤外領域で誘電率に支配的な影響を与えるものは、光学格子振動とキャリアによるプラズマ振動である。超格子構造となった半導体では、最小単位となる結晶格子の大きさが、バルクと異なるので、波数空間における格子振動の分散関係は、ある波数で折り返され、複数の振動モードがあらわれる現象が見られる[1-3]。その結果、誘電率はバルクの場合と異なり、複雑な周波数分散を示すはずである。これまでの超格子における格子振動の研究は、(a) どのような振動モードがあらわれるか、(b) 振動モードの分散関係はどうか、(c) 振動を観測することで超格子構造の周期や結晶の質の評価が可能か、等の点に重点がおかれ、誘電率そのものがどの様になるのか、という視点が欠けていた。

そのような状況の中、半導体超格子の誘電率に関する研究が、1988 年に Chu と Chang[3] によって報告された。彼らは、超格子を一つの結晶と考え、超格子の格子振動の分散関係を計算し、さらに分極の計算から誘電率の理論的表記を求めた。その結果によれば超格子の誘電率は異方性をもち、誘電率の表式は複数の振動子による項の和で与えられる。

この章では、彼らの視点とは異なり、薄膜を積み重ねて超格子構造を構成した場合、各薄膜の誘電率はどの様に表され、その結果超格子の誘電率の表式はどの様に理論的に表されるかを議論する。この取扱いは、各薄膜の物性的な興味はもちろんであるが、超格子におけるＳＰの性質を調べる上でも重要である。これは、超格子や多重量子井戸構造では、各層界面でのＳＰの重ね合わせによって、超格子のＳＰが表されるからである。

さらに、誘電率の表式を求めた後、GaAs/AlAs 超格子におけるＳＰのＡＴＲ信号を求め、さらにＡＴＲ法によるＳＰの励起・観測を行う[4]。

7.2 超格子の誘電率

キャリアによるプラズマ振動および不純物による寄与を無視できる場合、光により強制振動させられる各原子の振動の様子を求めることによって、超格子構造の誘電率が得られる。

そこで、まず超格子における格子振動の基本的な振る舞いを探るために、一次元モデルを採用し[1,2]、誘電率の計算を試みる。ここでは、GaAs/AlAs 超格子など、2 種類の閃亜鉛鉱型構造半導体からなる超格子を考える。

結晶の¡001¿軸方向に、GaAs 層と AlAs 層を積み重ねて作る超格子では、Ga（または Al）原子と As 原子に着目すると、Ga（または Al）原子のみからなる層と As 原子のみからなる層が¡001¿軸に対して垂直な配置となるように交互に配列しているとみなすことができる。ここで、¡001¿方向に平行な波数ベクトル k を持つ格子振動を扱う場合、¡001¿方向への位置関係が同じ原子であれば、¡100¿および¡010¿方向への動きは同一であるので、各層を剛体として取り扱うことができる。したがって、¡001¿方向に平行な波数ベクトルをもつ格子振動に対しては、超格子の格子振動を一次元鎖のモデルにより解析することが可能である[1,6]。この時、ある角振動数ωの光に対する誘電率は、光によって原子列が強制振動させられる場合の、各原子の変位で生ずる分極によって求めることができる。

GaAs/AlAs S L が、図 7.1(a) に示すような一次元鎖モデルによって表現できるとする。すなわち、GaAs 、AlAs 各層の III 族原子と V族原子の対がそれぞれ、m 組、n 組からなる超格子を考える。この時、GaAs 層の厚さは、Ga と Ga の原子面の間隔が 2.83[Å] であるので、2.83 × m [Å] の厚さとなる。AlAs 層の厚さについても同様にして、2.83 × n [Å] となる。母体となる GaAs（あるいは AlAs）バルク結晶のブリルアンゾーンは、$-\pi/c$[Å^{-1}] からπ/c[Å^{-1}]（ただし、c=2.83[Å]）であるが、図 7.1(a) に示す超格子では、z 方向の軸の長さが（m + n 倍）となるので、ブリルアンゾーンは、$-\pi/(m+n)c$[Å^{-1}] から$\pi/(m+n)c$[Å^{-1}] となる。その結果、図 7.1(b) に示すように、光学および音響格子振動モードが折り返され、モードの数が増加する。

図 7.1のモデルで誘電率を計算するには、外部から強制振動が加わった時の各原子の変位から分極を計算すれば良い[3,5,6]。分極が求まれば、誘電率の値は簡単に求められる。各原子の変位ベクトルをまとめて一次元行列 u とすると、原子の運動方程式は行列で書き表すことができて、

$$M\frac{d^2}{dt^2}u = Fu - \Gamma\frac{d}{dt}u + zE_{loc} \tag{7.1}$$

となる。ただし、Mは各原子の質量を表す対角行列、Fは各原子間の結びつきを表すバネ定数行列、Γは振動する早さに比例する減衰項の比例定数行列、zは各原子の有効電荷を表す行列、E_{loc}は各原子に働く局所電界をあらわすベクトルをまとめた一次元行列である。また、一次元行列を除き、各行列のサイズは 2(m+n) × 2(m+n) である。

GaAs 層、AlAs 層の各層内で局所電界は一定とすると、要素の数が 2(m+n) であった局所電界を表す行列は、要素が m と n の 2 つの部分行列に分けることができて、

$$E_{loc} = \begin{bmatrix} E_{loc,GaAs} \\ E_{loc,AlAs} \end{bmatrix} \tag{7.2}$$

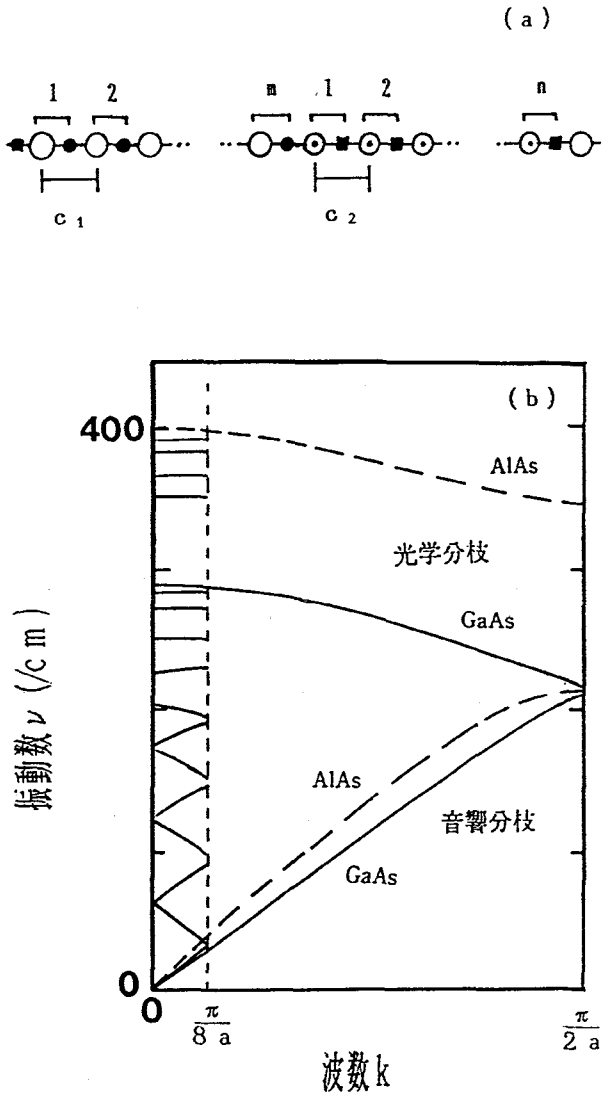


図 7.1 一次元鎖モデルによる格子振動の分散関係。(a) は一次元鎖モデル、(b) はその格子振動の分散関係。

$$E_{loc,GaAs} = E + \frac{P_{GaAs}}{3\epsilon_0} \tag{7.3}$$

$$E_{loc,AlAs} = E + \frac{P_{AlAs}}{3\epsilon_0} \tag{7.4}$$

と与えられる。ただし、Eは外部電界ベクトルを要素とする一次元行列、ϵ_0は真空の誘電率、P_{GaAs}は GaAs 層内での分極、P_{AlAs}は AlAs 層内での分極、$E_{loc,GaAs}$は GaAs 層内での局所電界、$E_{loc,AlAs}$は AlAs 層内での局所電界である。また、局所電界を表す行列の各要素はベクトル量である。

一方、分極ベクトル Pは、各原子の相対変位によって生じたイオンの双極子モーメントの単位体積当りの和である。そこで、N_{GaAs}と N_{AlAs}を、それぞれ GaAs と AlAs の単位体積あたりの原子対数とすれば、

$$P'_{GaAs} = \frac{N_{GaAs}}{n}(z_{GaAs}u_{GaAs} + \alpha_{GaAs}E_{loc,GaAs}) \tag{7.5}$$

$$P'_{AlAs} = \frac{N_{AlAs}}{m}(z_{AlAs}u_{AlAs} + \alpha_{AlAs}E_{loc,AlAs}) \tag{7.6}$$

と各層の分極率 P(ベクトル量) が与えられる。ここで、z_{GaAs}と z_{AlAs}は、それぞれ GaAs 層と AlAs 層の各原子の有効電荷をあらわす一次元列行列であり、u_{GaAs}と u_{AlAs}は、それぞれ GaAs 層と AlAs 層各原子の変位ベクトルを要素とする一次元行行列、また、α_{GaAs}と α_{AlAs}は、それぞれ GaAs 層と AlAs 層の各原子の電子分極率を表す一次元列行列である。

式 7.2〜式 7.4を考慮すると、

$$P_{GaAs} = B_{21,GaAs}u_{GaAs} + B_{22,GaAs}E \tag{7.7}$$

$$P_{AlAs} = B_{21,AlAs}u_{AlAs} + B_{22,AlAs}E \tag{7.8}$$

$$B_{21,j} = \left(I - \frac{N_j}{3\epsilon_0 k}\alpha_j\right)^{-1}\frac{N_j}{k}z_j \tag{7.9}$$

$$B_{21,j} = \left(I - \frac{N_j}{3\epsilon_0 k}\alpha_j\right)^{-1}\frac{N_j}{k}\alpha_j \tag{7.10}$$

と、書き表すことができる。ただし、ここでの P_{GaAs}と P_{AlAs}は、分極率を表す行列であり、Iは単位行列である。j は GaAs または AlAs 、k は j = GaAs のとき n 、 j = AlAs のとき m を表す。また、$B_{21,GaAs}$と $B_{22,GaAs}$は 2 n × 2 n の行列、$B_{21,AlAs}$と $B_{22,AlAs}$は、2 m × 2 m の行列である。

u_{GaAs}と u_{AlAs}は u の部分行列であり、P_{GaAs}と P_{AlAs}は分極率を表す行列 Pの部分行列であるので、これらをまとめて、

$$u = \begin{bmatrix} u_{GaAs} \\ u_{AlAs} \end{bmatrix} \tag{7.11}$$

$$P = \begin{bmatrix} P_{GaAs} \\ P_{AlAs} \end{bmatrix} \tag{7.12}$$

となる。

式 7.7～式 7.12を考慮に入れると、上式は変位行列 u と外部電界行列 Eを用いて、次の式にまとめることができる。

$$P = B_{21}u + B_{22}E \tag{7.13}$$

$$B_{21} = \begin{bmatrix} B_{21,GaAs} & 0 \\ 0 & B_{21,AlAs} \end{bmatrix} \tag{7.14}$$

$$B_{22} = \begin{bmatrix} B_{22,GaAs} & 0 \\ 0 & B_{22,AlAs} \end{bmatrix} \tag{7.15}$$

ここで、角周波数 ωの正弦波的な強制振動によって各原子に変位が生じていると仮定すると、その変位の大きさは $\exp(-i\omega t)$ に比例する。したがって、運動方程式は、単位行列を Iとおけば、式 7.1～式 7.12より、

$$-\omega^2 Mu = B_{11}u - i\omega\Gamma u + B_{12}E \tag{7.16}$$

$$B_{11} = F + \frac{ZB_{21}}{3\epsilon_0} \tag{7.17}$$

$$B_{12} = Z\left(I + \frac{B_{22}}{3\epsilon_0}\right) \tag{7.18}$$

と書き直すことができる。さらに再び式 7.11と式 7.12を用いて、分極率 Pを変位 u を用いることなく表現できる。すなわち、

$$P = -B_{21}(M^{-1}B_{11} + \omega^2 I - i\omega M^{-1}\Gamma)^{-1}M^{-1}B_{12}E + B_{22}E \tag{7.19}$$

となる。したがって、各原子層での比誘電率を表す行列ϵは、$D = \epsilon_0 E + P$より、

$$\epsilon = I + \frac{B_{22}}{\epsilon_0} - \frac{B_{21}}{\epsilon_0}(M^{-1}B_{11} + \omega^2 I - i\omega M^{-1}\Gamma)^{-1}M^{-1}B_{12} \tag{7.20}$$

であたえられる。

以上の様に、GaAs ／ AlAs 超格子内の GaAs 層と AlAs 層の比誘電率は式 7.20で表される。式 7.20を用いて誘電率を計算するには、M、Γ、B_{11}～ B_{22}の各行列の要素が必要である。MとΓと B_{22}は対角行列であるので、各要素を簡単に求めることができる。MとΓの各要素は、それぞれ各原子の質量と各原子に付随する格子振動のダンピングの値となる。B_{22}の各要素は、高周波での誘電率の値から求められる。そのほかの各行列の要素は、バルク結晶での横波光学格子振動周波数、縦波光学格子振動周波数、有効電荷、電子分極率から求められる。行列の各要素の具体的な決定法については、付録Cで述べる。なお、式 7.20で計算される誘電率行列は、対角成分のみをもつ 2(n+m) × 2(n+m) 行列となる。対角成分が、その位置での誘電率となる。

また、誘電率の計算には直接関係しないが、式 7.20から、縦波光学格子振動周波数ω_{LO}を求めることができる。各行列は、実数あるいは実数を要素とするベクトルから構成されている。縦波光学格子振動周波数ω_{LO}は実数であるので、式 7.20の虚数部を無視して、

$$I + \frac{B_{22}}{\epsilon_0} - \frac{B_{21}}{\epsilon_0}(M^{-1}B_{11} + \omega^2 I)^{-1}M^{-1}B_{12} = 0 \tag{7.21}$$

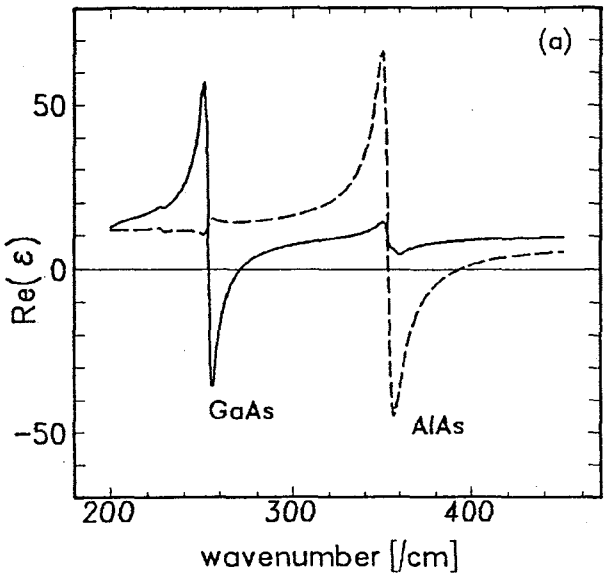
とおいて、ωについて解けば、ω_{LO}が求められる。このとき、超格子の構造、すなわち（n＋m）の値によって、解の個数が異なる。

以上述べた計算手続きで求められる誘電率が、具体的にどの様な周波数分散を示すかを調べるため、GaAs／AlAs 超格子内の GaAs 層と AlAs 層の比誘電率を式 7.20を用いてそれぞれ計算した。格子振動のダンピングの大きさは、バルクでの横波光学格子振動の周波数をω_{TO}とした時、0.015 ×ω_{TO}で与えられるとした。したがって、表 6.1のω_{TO}を用いると GaAs 層、AlAs 層におけるダンピングの値は、それぞれ、約 4.0cm^{-1}と約 5.4cm^{-1}である。また、各行列のパラメータは、Ga 原子と As 原子一組、あるいは Al 原子と As 原子一組だけでの誘電率計算結果が、ω_{TO}などの実際の誘電率定数から得られる結果と一致するように選んだ。GaAs のω_{TO}とω_{LO}の値はそれぞれ 268 と 292cm^{-1}、AlAs のω_{TO}とω_{LO}の値はそれぞれ 362 と 404cm^{-1}とおいた[7]。GaAs/AlAs 超格子の GaAs 層と AlAs 層の厚さは、共に 5.6Å の超格子と、共に 14.2Å の超格子を計算のモデルとして選んだ。GaAs 層と AlAs 層厚さを原子対の組数に換算すると、5.6Å の厚さは原子の対（Ga と As 、あるいは Al と As ）が 2 組ずつであり、14.2Å の厚さでは 5 組ずつである。

GaAs 層と AlAs 層の厚さをどちらも 5.6Å とした時の誘電率の実部に対する計算結果を図 7.2(a)、虚部を（ b ）に示す。また、GaAs 層と AlAs 層の厚さをどちらも 14.2A とした場合の誘電率の実部と虚部の計算結果を、それぞれ図 7.3(a)、(b) に示す。どちらの図も実線が GaAs 層における計算結果であり、破線が AlAs 層における計算結果である。折り返しによって光学格子振動の周波数が複数あらわれたことにより、誘電率に複雑な周波数分散が見られる。たとえば、図 7.3の GaAs 層の誘電率をみると、210cm^{-1}から 300cm^{-1}の範囲に誘電率の極大と極小が 3 組づつみられる。また、AlAs 層の誘電率には 345cm^{-1}と 380cm^{-1}に小さなピークが存在している。これらが、超格子における格子振動の折り返し効果が誘電率に現れた結果である。

図 7.2(a)、図 7.3(a) において興味深いのは、GaAs 層において周波数分散が特に著しい周波数領域で、AlAs 結晶単体では見られない周波数分散が AlAs 層で生じていることである。AlAs 層において周波数分散が著しい領域でも、GaAs 層に、GaAs 結晶単体では現れない周波数分散が生じている。また、誘電率の虚数部に注目すると、わずかではあるが、誘電率の虚数部が負になる部分が生じている。これらの現象を、例として 285cm^{-1}付近の AlAs 層の誘電率分散について説明する。GaAs 層部分で格子振動が特に激しいとき、隣の AlAs 部分までその影響がおよび、その結果、AlAs 層内で本来生じないような分極が発生することによって、異常な誘電率分散が生ずる。このとき、GaAs 層の格子振動エネルギーが AlAs 層へと流入することにより、誘電率の虚部が負となってしまうのである。AlAs の光学格子振動周波数付近の現象は、GaAs と AlAs の立場を入れ換えて説明できる。GaAs と AlAs の光学格子振動の周波数領域（$\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$）が離れているため、この計算結果にあらわれた隣の層での格子振動の伝達による分極の発生は比較的小さいはずである。超格子の素材として、光学格子振動の周波数領域がもっと近いもの、あるいは一部重なっているものを選べば、この効果は強く現れると予測される。

次に、式 7.20で計算される誘電率と、古典振動子モデルで計算される誘電率との違いを明確にするため、今まで計算された結果を、古典振動子モデルによる誘電率の計算結果と



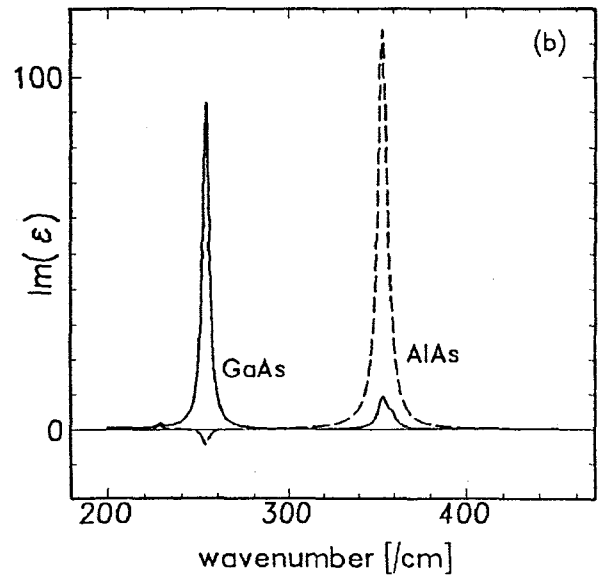


図 **7.2** GaAs/AlAs(5.6Å/5.6Å) S L の誘電率。(a) と (b) はそれぞれ、誘電率の実部と虚部を表す。実線は GaAs 層の誘電率であり、破線は AlAs 層の誘電率である。

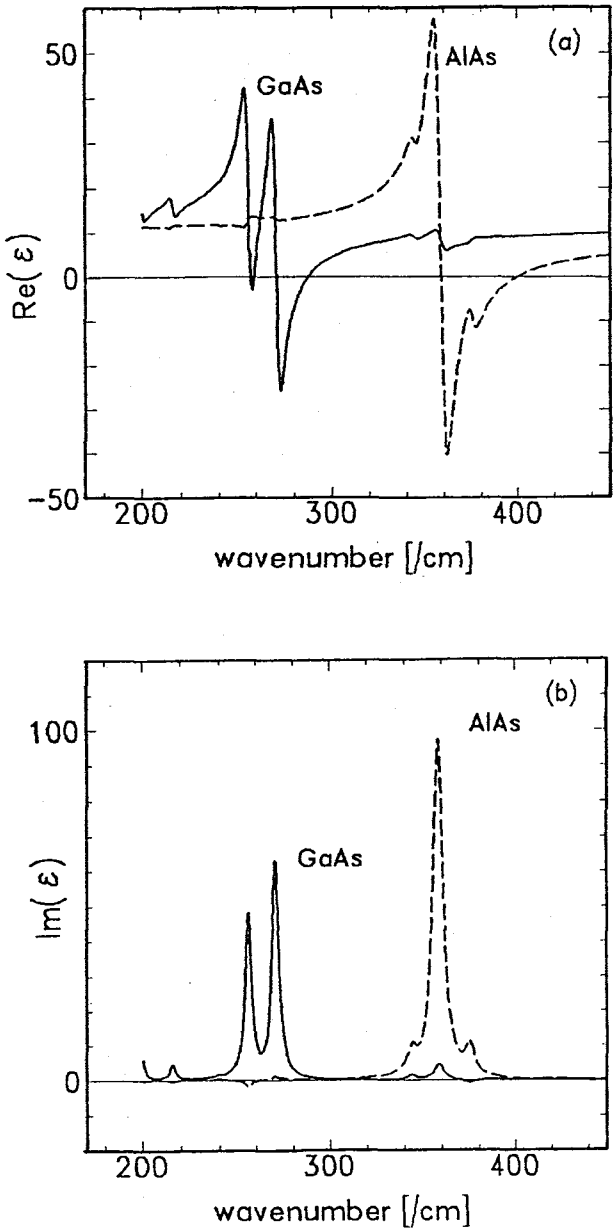


図 7.3 GaAs/AlAs(14.2Å/14.2Å) S L の誘電率。(a) と (b) はそれぞれ、誘電率の実部と虚部を表す。実線は GaAs 層の誘電率であり、破線は AlAs 層の誘電率である。

比較してみる。古典振動子モデルでは誘電率ϵを、

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^{L} \frac{S_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\nu_j \omega} \tag{7.22}$$

で表示できるとする[5,6]。ただし、ここでjは、振動子の個数である。結晶が混晶である場合を除き、GaAs の様な立方晶の III − V族半導体では、振動子の個数は 1 である。

式 7.22を用いて、各パラメータを操作し、図 7.2と図 7.3に対してベストフィットさせたものが、それぞれ図 7.4、7.5である。実線が一次元モデルでの各層の誘電率の計算結果であり、点線が式 7.22において $L = 1$ とした計算結果である。図 7.4では点線と実線は比較的良く一致しているが、図 7.5では両者の食い違いが大きい。

とくに図 7.5において、式 7.20を用いた計算結果は、振動子が複数個ある様な形状が顕著であり、古典振動子モデル（式 7.22）においてL = 1 とした計算結果とかなり異なることがわかる。そこで、振動子を複数個とした場合を考える。超格子では、格子振動の折り返しによって複数のω_{TO}とω_{LO}が存在するのであるから、式 7.22で表現される振動子の項が複数個存在する場合も考慮する必要がある。式 7.22において、形式的に $L = 2$ として計算された誘電率が、図 7.5の破線である。となりの層の激しい格子振動の影響による周波数分散は表現できないが、良い近似を与えていることがわかる。

図 7.4と 7.5における各層の誘電率の周波数分散の形状をみると、計算された例の範囲では、古典振動子モデルで表現が可能であることがわかる。図 7.4では 1 個の振動子を考慮したモデル、図 7.5では 2 個の振動子を考慮したモデルで近似される。すなわち、GaAs/AlAs 超格子において計算した例では、近似としてとなり合う層からの影響を無視し、最も振動子強度が大きい項で表現することができる。その誘電率変化をさらに正確に表現するためには、層自身と隣合う層の折り返し光学格子振動について考慮することが必要となる。

超格子において、誘電率と格子振動の基本的な性質およびその傾向は、一次元モデルで十分考察ができる。しかしながら、一次元モデルでは、波数ベクトルが z 方向以外の向きであるような格子振動の取扱いができないという欠点を持つ。そこで、3 次元的な運動方程式から出発した、誘電率の計算を行う必要がある。

3 次元的取扱いをおこなった超格子の誘電率は、Chu と Chang によって計算されている[3,5]。計算方法について述べると、ほとんど繰り返しになってしまうので、結果のみふれる。彼らは、計算を簡単にするため、ダンピングの項を除外した形の誘電率表式を理論計算によって求めた。そこでは、超格子を一つの単結晶として考えている。最終な超格子の誘電率表式は、振動子を複数個おいた古典振動子モデルで表現でき、超格子層成長方向とそれと垂直な方向とで異方性を持つという結論を得た。古典振動子モデルではダンピングの項は、式 7.22のように分母にはいるので、ダンピングを含めると、誘電率は次のように書き表される。

$$\epsilon_x = \epsilon_{x\infty} - \sum_j \frac{R_{Tj}}{\omega^2 - \omega_{Tj}^2 + i\nu_{Tj}\omega} \tag{7.23}$$

$$\frac{1}{\epsilon_z} = \frac{1}{\epsilon_{z\infty}} + \sum_j \frac{R_{Lj}}{\omega^2 - \omega_{Lj}^2 + i\nu_{Lj}\omega} \tag{7.24}$$

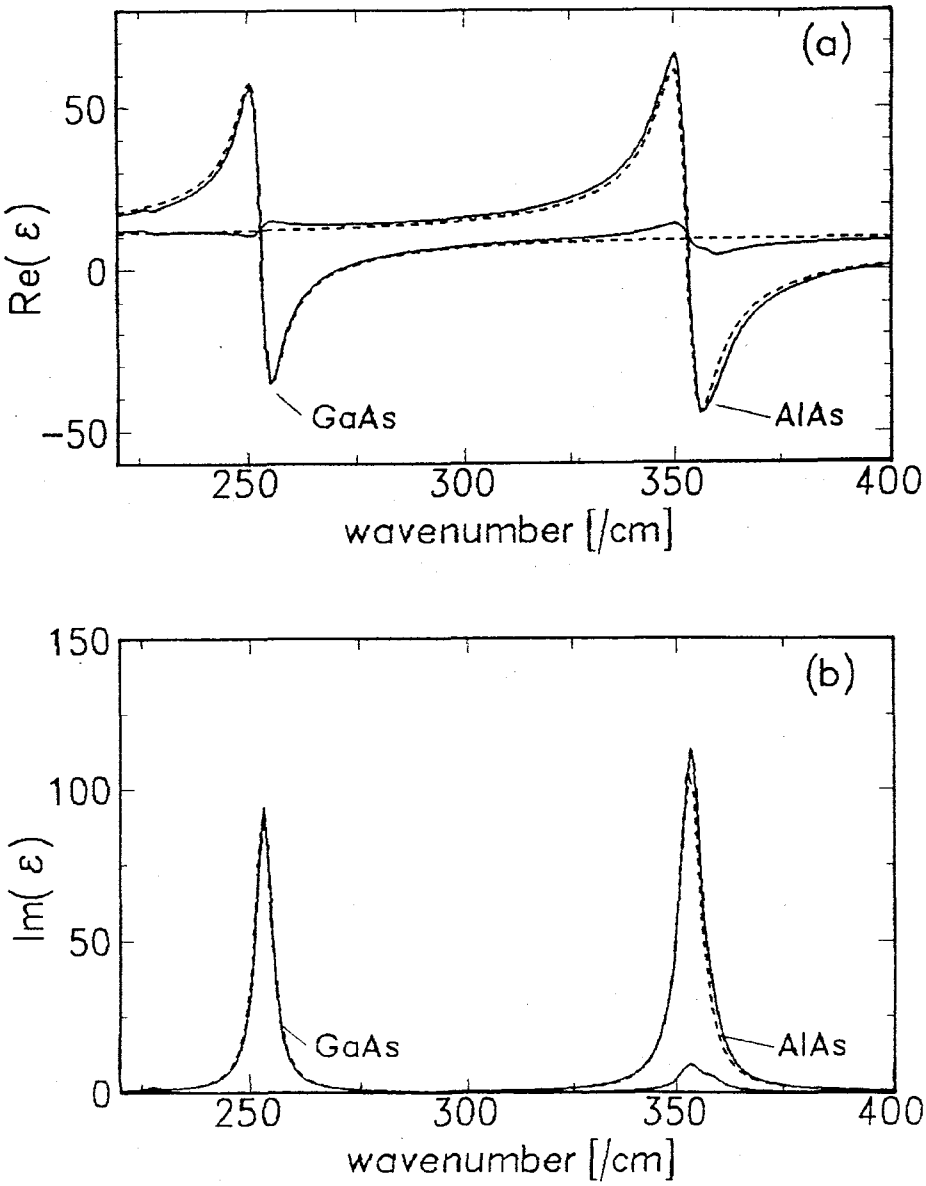


図 7.4 GaAs/AlAs(5.6Å/5.6Å) S L における誘電率波長分散。(a) と (b) はそれぞれ、誘電率の実部と虚部を表す。点線は振動子の個数を 1 個にした計算結果であり、破線は振動子の個数を 2 個としたもの。

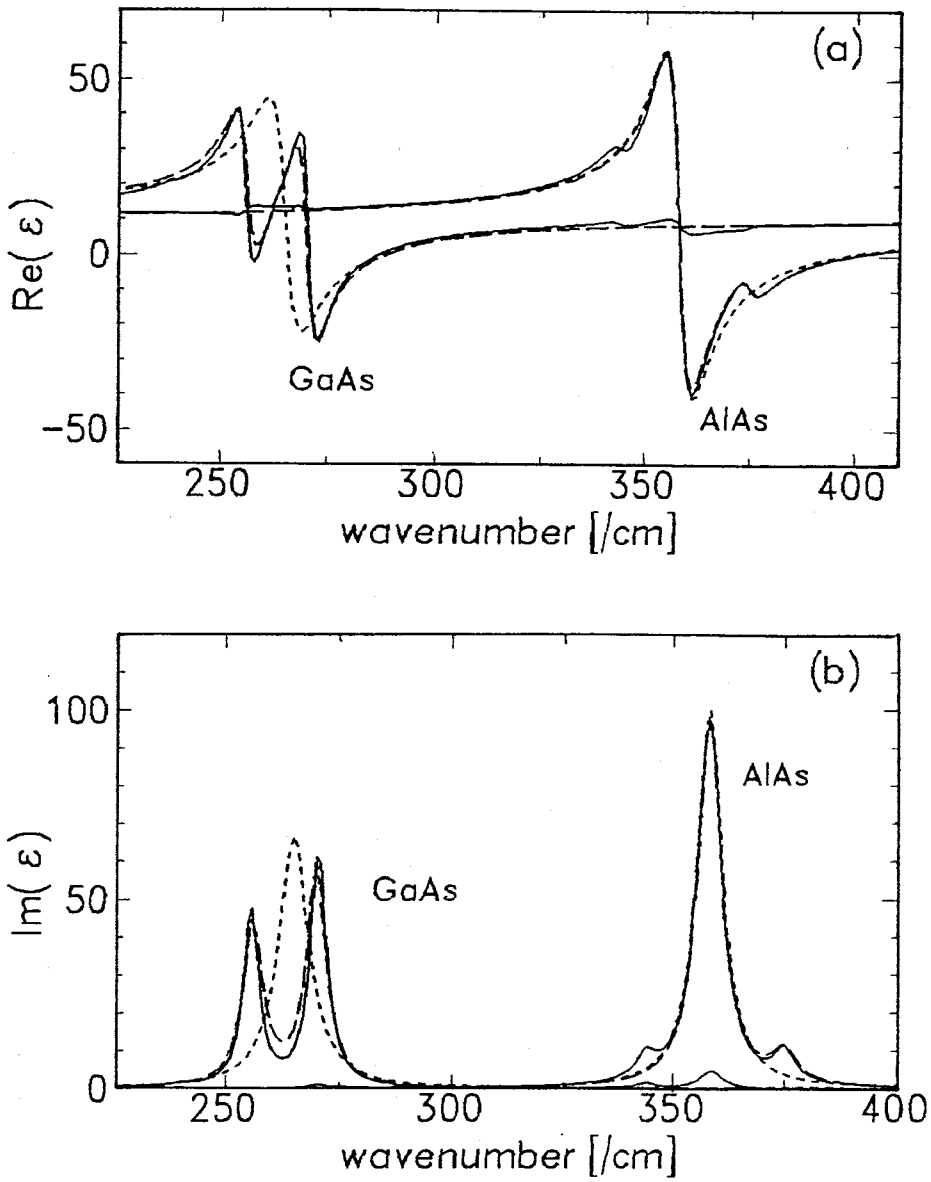


図 7.5 GaAs/AlAs(14.2Å/14.2Å) S L における誘電率波長分散。(a) と (b) はそれぞれ、誘電率の実部と虚部を表す。点線は振動子の個数を 1 個にした計算結果であり、破線は振動子の個数を 2 個としたもの。

ただし、$\epsilon_{x\infty}$と$\epsilon_{z\infty}$はそれぞれ、x方向とz方向に対する高周波での誘電率である。また、ω_{Tj}とω_{Lj}はそれぞれ、j番目の横波光学格子振動周波数と縦波光学格子振動周波数である。ν_{Tj}とν_{Lj}は、j番目の横波と縦波光学格子振動の、それぞれのダンピングをあらわす。R_{Tj}とR_{Lj}は、j番目の横波と縦波光学格子振動の、それぞれの振動子強度をあらわす。jについての和は、超格子に存在する全ての光学格子振動のモードの個数まで行う。

静電界が加わったときの原子の変位を考えると、超格子の場合もバルクの場合も、変位の大きさは同じはずである。$\omega = 0$においては、超格子構造としたための特殊な振動モード等は関係なく、バルクの場合と同様な原子の変位が生ずる。この結果、発生する分極はバルクの値と同じとなり、ある結晶の$\omega = 0$での誘電率は、超格子構造においてもバルクの値と同じになる。ゆえに、式7.23において、$\omega = 0$での振動子の項の和は、バルクの場合の振動子強度と一致しなければならない。

次に、$\nu = 0.4\mathrm{cm}^{-1}$とおいて、GaAs層とAlAs層の厚さをともに14.2Åとした場合のGaAs/AlAs超格子の誘電率のx方向成分ϵ_xとz方向成分ϵ_zの実部を、それぞれ図7.6(a)、(b)中の実線でしめす。同じ図の破線は、図7.3から次に示す誘電体薄膜積層構造での等価的誘電率の計算式[5,8]を用いて、ϵ_xとϵ_zを計算した値である。

$$\epsilon_x = \frac{d_{GaAs}\epsilon_{GaAs} + d_{AlAs}\epsilon_{AlAs}}{d_{GaAs} + d_{AlAs}} \tag{7.25}$$

$$\frac{1}{\epsilon_z} = \frac{d_{GaAs}/\epsilon_{GaAs} + d_{AlAs}/\epsilon_{AlAs}}{d_{GaAs} + d_{AlAs}} \tag{7.26}$$

特にϵ_xについて見られる実線と破線の食い違いは、破線ではνの値を実際の材料で観測される値と近いものを用いたのに対して、実線の場合は非常に小さい値を想定しているためである。νの値の違いを考慮すると一次元モデルを用いた誘電率計算は、比較的良い近似である。

Chuらは、超格子を単結晶として取り扱い、超格子構造を形成する各層の誘電率を与えていない。一方、1次元モデルの場合に各層の誘電率を計算した結果を3次元モデルへ拡張すると、各層の誘電率は、

$$\epsilon_{x,i} = \epsilon_{\infty x,i} - \sum_n \frac{S_{Tn,i}\omega_{Tn,i}^2}{\omega^2 - \omega_{Tn,i}^2 + i\nu_{Tn,i}\omega} \tag{7.27}$$

$$\frac{1}{\epsilon_{z,i}} = \frac{1}{\epsilon_{\infty z,i}} + \sum_n \frac{S_{Ln,i}\omega_{Ln,i}^2}{\omega^2 - \omega_{Ln,i}^2 + i\nu_{Ln,i}\omega} \tag{7.28}$$

と与えられる。ただし、ここでiは、超格子構造を形成する各層の物質を表す。例えば、GaAsとAlAsからなる超格子では、iは、GaAsかAlAsのいずれかである。次節におけるATRスペクトルの理論計算では、式7.27と式7.28を採用する。

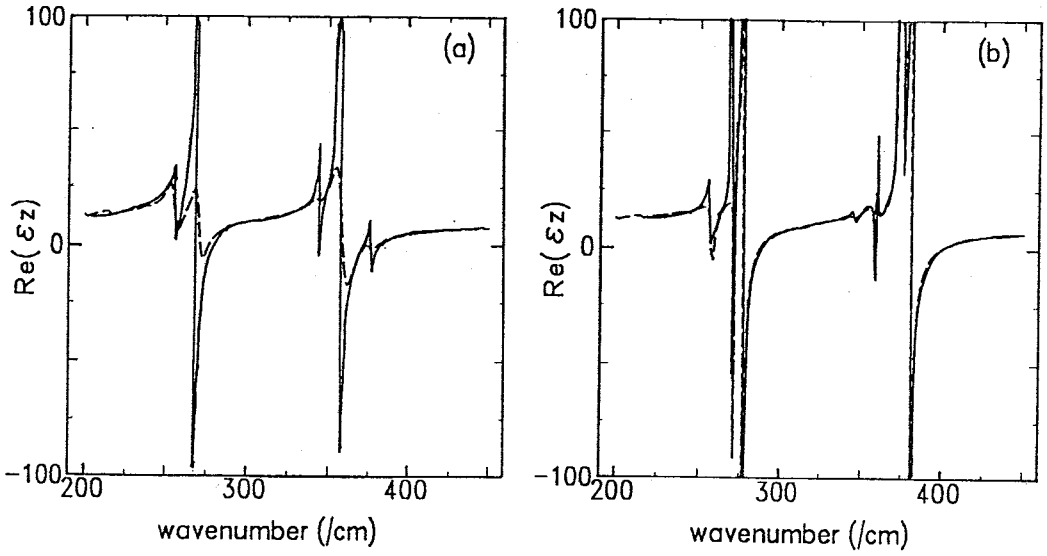


図 7.6 Chu と Chan による超格子の誘電率の実部（実線）と、図 7-3 より計算された超格子層の誘電率の実部（破線）。(a) は x 方向の (b) は z 方向の誘電率。

7.3 超格子試料の全反射減衰（ＡＴＲ）スペクトルの理論計算

超格子のＡＴＲスペクトルを計算するには、超格子全体を一つの単結晶とみなす場合をのぞき、前節で求めた超格子構造における各層の誘電率が必要である。超格子構造においては、計算される周波数スキャンＡＴＲ信号は、図 7.3、7.4に示すように、各層の誘電率が複雑な変化を示しているので、構造の多いスペクトルとなると予想される。

超格子のＡＴＲスペクトルの理論計算法と、ＭＱＷのＡＴＲスペクトルの理論計算法とは、基本的には同一である。異なるのは、超格子の場合、各層に与える誘電率が異方性を持ち、式は複数の振動子を考慮した表現となることである。

ＭＱＷの場合と同様に、ｚ方向に各層が積み重ねられ、表面がｘｙ平面である試料に、入射光がｘｚ平面上から角度θで入射されているとする。この時、超格子の各層の誘電率は、ｚ方向とｘｙ方向で異なる。この時、第２章の式 2.26において、α_A、α_Bは次のように置き換えなければならない。

$$\alpha_j = \sqrt{(\epsilon_{jx}/\epsilon_{jz})k^2 - \epsilon_{jx}\omega^2/c^2} \tag{7.29}$$

ただし、$j = A, B$であり、ϵ_{jx}は物質 jのｘｙ方向への誘電率、ϵ_{jz}は物質 jのｚ方向への誘電率である。

そのほかの各式において、各層の誘電率ϵ_Aとϵ_Bは、それぞれ、ｘ、ｙ方向の誘電率であるϵ_{Ax}とϵ_{Bx}に置き換える。式の形そのものは、式 2.26と式 7.29が異なるだけであとは全く同じとなる。

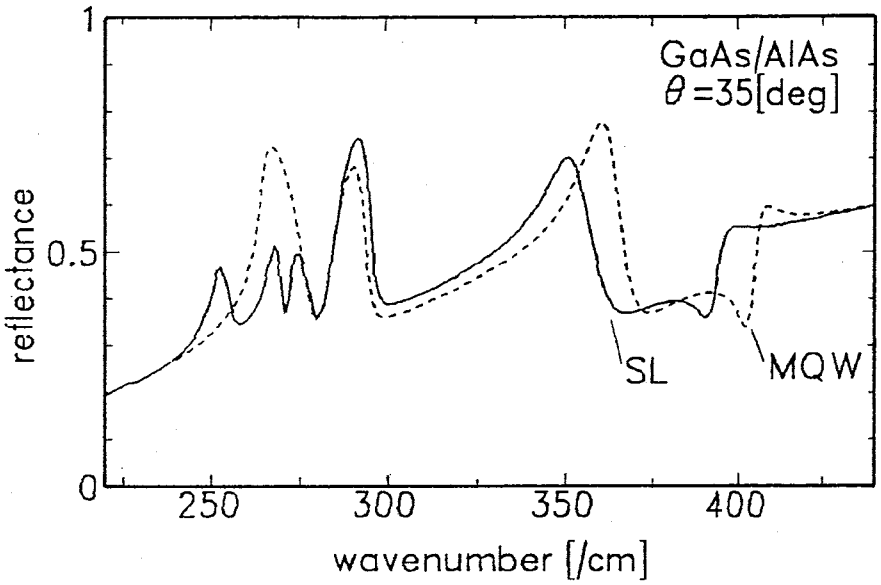


図 7.7 GaAs/AlAs(5.6Å/5.6Å) ＳＬのＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度、空気層の厚さは 3μm 、SL 層の厚さは 510nm とした。点線はバルクでの誘電率を用いた計算結果。

GaAs ／ AlAs 超格子内の GaAs 層と AlAs 層の比誘電率の計算結果を用いて、GaAs 層と AlAs 層ともに 5.6A の場合と 14.2A の場合について、周波数スキャンＡＴＲスペクトルをそれぞれ計算したものが、図 7.7、7.8である。いずれも、入射角は３５度とし、使用プリズムの材質はＫＲＳ－５、空気層ギャップ厚は３μｍとした。また、超格子層の厚さは、510nm とした。図 7.7、 7.8には、比較のため、バルクでの誘電率の値を用いた計算結果(点線)、すなわち、ＭＱＷ試料のＡＴＲスペクトルの計算結果も示す。バルクの誘電率の値の計算には、式 6.1に表 6.1のパラメータを代入して求めた。

図 7.7、7.8をみると、ＭＱＷ試料の場合と比較して、基本的なスペクトル構造は同じである。また、ＳＬ層もＭＱＷ層も厚さが有限であるために、280cm^{-1}に GaAs 基板でのＳＰによる反射率の減衰が見られる。しかし、ＳＬ試料においては、反射率が大きく変化する部分に肩があったり、いくつかの小さなディップが見られたりするなど、誘電率の複雑な変化を反映しているＡＴＲスペクトル構造が見られる。図 7.7、7.8ともに 275cm^{-1}より低周波側に複数のディップが存在し、また図 7.8には 345cm^{-1}付近に反射率変化の肩と 375cm^{-1}に小さなピークがある。これらの構造は、ＭＱＷの手法を用いたＡＴＲスペクトル理論計算結果には現れておらず、超格子特有の構造である。全体的にＳＬ層でのＳＰ励起による

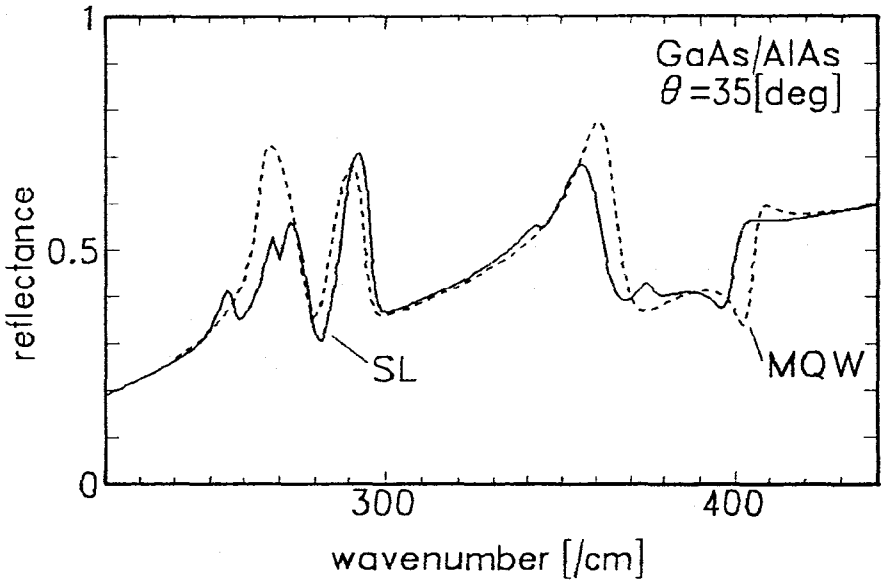


図 7.8 GaAs/AlAs(14.2Å/14.2Å) ＳＬのＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度、空気層の厚さは 3μm 、SL 層の厚さは 510nm とした。点線はバルクでの誘電率を用いた計算結果。

反射率の減衰が存在する波数は、バルクの誘電率を用いた場合よりも低エネルギー側へシフトしている。これは、周波数の折り返しによって生じた格子振動の分散関係の変化によるものである。

275cm^{-1}より低周波数にディップが存在するのは、誘電率の図（図 7.4、 7.5）からわかるように、誘電率が負となっているＳＰ活性な周波数領域が、バルクの場合に比べ低周波数側にシフトしているためである。また、図 7.8において、反射率変化の肩やピークが存在したのは、対応する周波数で AlAs 層の誘電率に構造があったためである。

以上のように、超格子構造において、格子振動の分散関係の折り返し効果によって誘電率の表式が影響を受ける場合、ＡＴＲ法によってその変化が確認できる。また、ＡＴＲスペクトルには、特徴的な構造が現れ、折り返し効果の評価が可能なこともわかった。

7.4 GaAs/AlAs 超格子試料に対する実験結果の解析

超格子の誘電率が 7.2 節で求めた式で表現できる場合、いくつかの特徴的なスペクトル構造がＡＴＲスペクトルに現れることがわかった。次に、超格子の誘電率表式の有効性を確かめる必要がある。周波数スキャンＡＴＲスペクトルの測定結果と計算結果を比較することで、この有効性の是非を論ずることができる。そこで、GaAs/AlAs 超格子試料に対して、周波数スキャンＡＴＲスペクトル測定を行なった。入射角は３５度、空気層の厚さは約３μｍである。試料の GaAs 井戸幅と AlAs 障壁幅は、共に 3.0nm の試料であり、その周期の総数は、120 周期であった。250cm^{-1}から 450cm^{-1}の範囲の測定結果を、図 7.9に実線で示す。また、入射光をｓ偏光としたＡＴＲスペクトルも測定し、その結果を図 7.10の実線で示す。ｓ偏光でＡＴＲスペクトルを測定した理由は、（１）前節で計算されたように、反射率変化の肩やピークといったＳＬ構造特有のＡＴＲスペクトル変化は、さほど大きいものでないこと、（２）GaAs 層と AlAs 層の厚さが計算例よりも厚く超格子特有の格子振動の折り返しによるスペクトル構造の大きさが小さいと予測されることのため、より確かな誘電率情報を得るためである。

ＡＴＲスペクトルの全体的な特徴は、第６章で取り扱ったＭＱＷ試料でのＡＴＲスペクトルとほとんど同じである。280cm^{-1}付近と 380cm^{-1}付近にＳＰの励起による反射率の減衰が見られている。そして、380cm^{-1}付近の反射率が減衰している部分では、反射率は、373cm^{-1}と 387cm^{-1}で極小値を示している。第６章に示したＭＱＷ試料におけるＡＴＲスペクトルの測定結果よりも、井戸幅 30A のＳＬ試料の方が反射率の変化が大きいのは、ＳＬ層全体の厚さが、ＭＱＷ試料のＭＱＷ層の厚さより大きいためである。したがって、このことは、ＳＬとＭＱＷにおけるＡＴＲスペクトルの相違点ではない。

ＭＱＷ試料とのＡＴＲスペクトルとの違いを明らかにするため、第６章で取り扱ったように、各層の誘電率がバルク試料と同じ形式で書けるとして、理論計算結果をベストフィットさせたのが図 7.9、図 7.10の点線である。なお、図 7.9、図 7.10の両方とも実験値をうまく説明できる誘電率パラメータを用いてベストフィットを行った。ｓ偏光でのＡＴＲスペクトルの理論計算法は付録Ｄに示す。測定結果と計算結果とが一致しない点がいくつかある。すなわちこの違いの中に、超格子に特有のＡＴＲスペクトルの特徴がある。たとえば、（１）360cm^{-1}付近の反射率変化に肩があらわれている、（２）400cm^{-1}付近に反射率の変化する周波数にズレが見られる、（３）280cm^{-1}の反射率の減衰が異常に小さい、などが挙げられる。

次に、超格子構造における各層の誘電率に対して式 7.23と式 7.24を用いて、ＡＴＲスペクトルの測定結果と理論計算が最も良く一致（ベストフィット）するように各変数を変化させた。各層の誘電率パラメータと空気層の厚さが変数である。ＳＬでの各層の誘電率を式 (8.15) で表現できるとすると、複数の振動子を考慮にいれた形であるので、パラメータの数が非常に多くなり、ベストフィットで得られた各パラメータの値が正しいものかどうかがわからなくなってしまう。

そこで、近似的な誘電率パラメータを求めることとし、（１）GaAs 層内と AlAs 層内での各振動子のダンピングの大きさはそれぞれ同じ、（２）振動子の数は２つ、（３）振動子強度

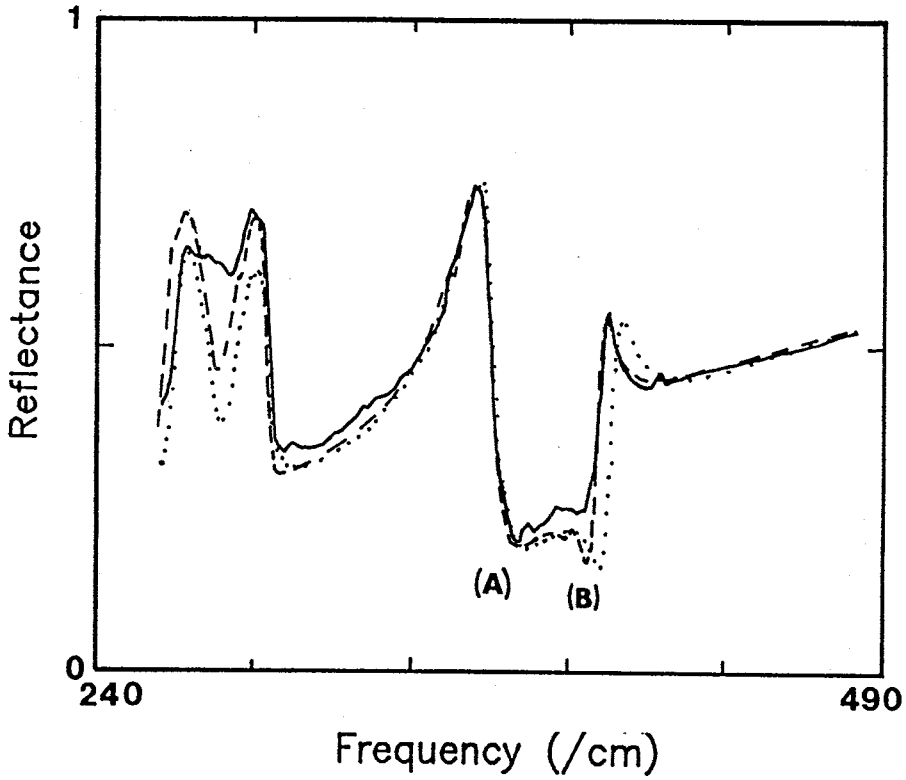


図 7.9 GaAs/AlAs(3.0nm/3.0nm) ＳＬのＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度。点線は誘電率の表式において振動子を 1 つとした計算結果、破線は振動子を 2 個としたもの。

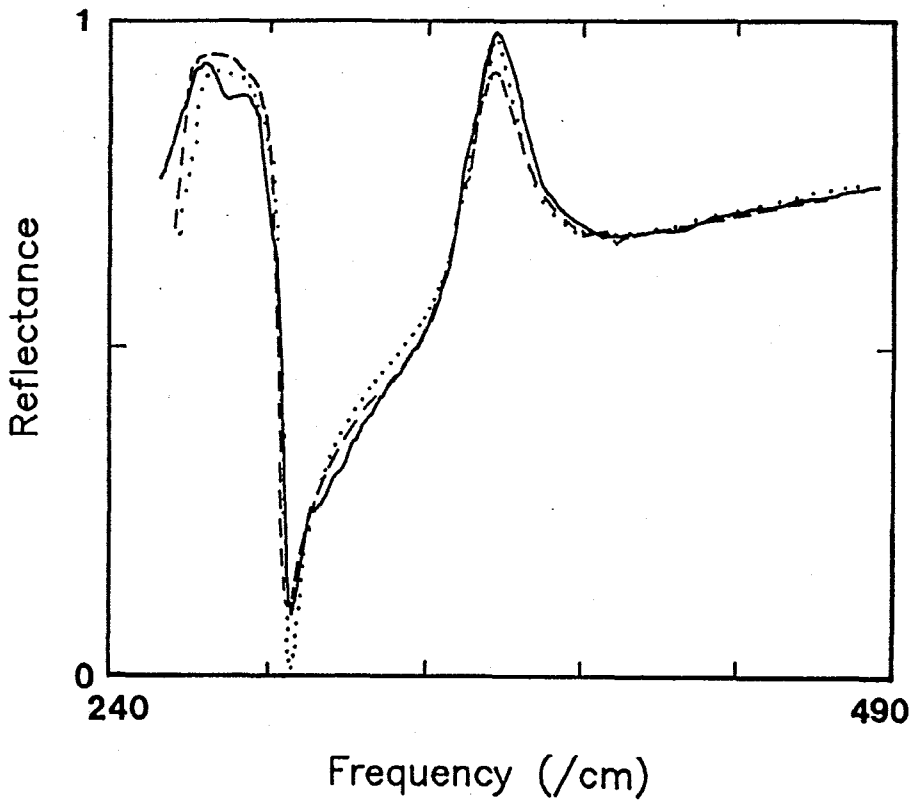


図 7.10 GaAs/AlAs(3.0nm/3.0nm) ＳＬのｓ偏光に対するＡＴＲスペクトル。入射角は 35 度。点線は誘電率の表式において振動子を１つとした計算結果、破線は振動子を２個としたもの。

表 7.1 ベストフィットによって得られた誘電率パラメータ

	ω_{TO}[cm^{-1}]	S_{TO}	ω_{LO}[cm^{-1}]	S_{LO}	ν[cm^{-1}]
GaAs	264.5	1.9	298	0.015	1.5
	260.5	0.2	290	0.002	1.5
AlAs	360.7	1.8	402	0.015	2.0
	355.2	0.2	398	0.002	2.0

S_iの和はバルクでのSの値と同じ、の制限をおいた。(1)については、たとえば、GaAs層に着目すると、周波数の異なる格子振動子でもダンピングの大きさを同じとした。当然、AlAs層においても同様の操作を行った。(2)については、一次元モデルを用いても、三次元のモデルを用いても、計算された誘電率の周波数分散は、2つの振動子を考慮すれば近似できるという7.2節の議論に基づいている。また、(3)については、$\omega = 0$での各層の誘電率ϵ_{DC}は、$\epsilon_{DC} = \epsilon(\infty) + \sum S_i$と表されるので、8.2節で述べたように、$\epsilon_{DC}$がバルクの値と変わらないという仮定をおくと、$S = \sum S_i$となる。

ベストフィットによって得られたＡＴＲ理論曲線を、図7.10の破線で示す。この時得られたパラメータは、表7.1に示す。ベストフィットでは、2つの振動子を考慮した誘電率によって計算されたスペクトルは、実験結果とかなりの一致を示した。この結果は、より高次の振動子の項で表されるような周波数分散の構造が小さかったことを示している。誘電率パラメータのダンピングについて考えれば、その値が、振動子の周波数間隔や高次の振動子強度に比べ大きかったことに起因する。測定時の温度を下げるなど、ダンピングの大きさを小さくすれば、この試料において、高次の振動子による項の影響があらわれてくるので、より多くの振動子を考慮にいれる必要が生ずるであろう。三者のＡＴＲスペクトルの形状を比較すると、誘電率の表式をバルクと同じとした場合に比べ、超格子のＡＴＲスペクトルの特徴を再現していることがわかる。すなわち、超格子の各層における誘電率を７．２節で導いた表式で表わすと、超格子に特徴的な折り返された格子振動による影響をＡＴＲスペクトルに再現できる。

得られたパラメータの特徴は、バルクの場合と比べて[9,10]格子振動のダンピングの項が非常に小さいことである。この原因は不明であるが、GaAs/AlAs超格子において各層の光学格子振動は、その層内部に閉じ込められることと関与している可能性が高い。ダンピングの大きさは、結晶欠陥など、結晶の質によって決定される。バルクにおいては、ある部分に結晶欠陥がある場合、格子振動は、その不均一性の影響を受け、誘電率のダンピング項の中にその影響が現れる。一方、超格子構造では、格子振動が局所的な領域に閉じ込められているので、ある層に結晶欠陥が存在すると、振動のモード特性、すなわち、振動周波数や振動子強度が変化し、したがって欠陥によるダンピングの項に対する影響が少ないのではないかと考えられる。いまのところ、この考えは推測にすぎないので、例えば、不純物を空間的に選択ドーピングを行った超格子において、ＡＴＲ実験を行うなどの検証が必要である。

7.5 まとめ

GaAs/AlAs 超格子構造における各層の誘電率を、一次元モデルを用いて計算し、超格子構造となったことによる誘電率変化の傾向を調べた。また、各層の誘電率は、バルクの場合と異なり、複数の振動子の項を考慮する事で表現できる形であることも示した。これは、超格子構造では、格子振動の折り返しが生ずるので、複数の振動モードが存在するためである。

次に、GaAs/AlAs 超格子構造において、格子振動の折り返し効果を取り入れた誘電率の表式を用いて、周波数スキャンＡＴＲスペクトルを計算した。計算の結果、超格子のＡＴＲスペクトルには、特徴的な構造が現れることがわかった。これは、超格子の誘電率の複雑な周波数分散がＡＴＲスペクトルに直接影響を及ぼすためである。この結果はＡＴＲ法によって、超格子構造での誘電率がバルクの場合とは異なることが確認できることを示している。

さらに、実際の GaA/AlAs 超格子に対してＡＴＲ法を用い、周波数ＡＴＲスペクトルを測定した。得られたスペクトルには超格子特有の構造が現れた。実測ＡＴＲスペクトルと理論計算スペクトルとの形状比較より、超格子の各層における誘電率は、８．２節で導いた表式で表されること、超格子に特徴的なＡＴＲスペクトルは、折り返された格子振動のモードによる影響であることが証明された。理論値と実験値の形状の比較によって得られた格子振動のダンピングの大きさは、バルクの値と比べ小さい。この原因の追求は、今後の検討課題である。

参考文献

1 C.Colvard, T.A.Gant, M.V.Klein, R.Merlin, R.Fischer, H.Morkoc, and A.C.Gossard, Phys.Rev.B31, 2080(1985).

2 M.Nakayama, K.Kubota, T.Kanata, H.Kato, S.Chika, and N.Sano, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 1331(1985).

3 H. Chu and Y. C. Chang, Phys. Rev. B38, 12369 (1988).

4 M.Haraguchi, M.Fukui, and S.Muto, J. Phys. Soc. Jpn., in press.

5 N.Raj, and D.R.Tilley, Chap. 7 in the Dielectric Function of Condensed System, eds. L.V.Keldysh, D.A.Kirahitz, and Maradudin (North Holland, Amsterdam, 1989) p459.

6 浜口智尋、固体物性上（丸善、東京、1976）

7 S.Adachi, J.Appl.Phys., 58, R1(1985).

8 N.Raj, D.R.Tilley, Solid State Commun., 55, 373(1985).

9 O.K.Kim, and W.G.Spitzer, J. Appl. Phys., 50, 4362(1979).

10 S.Perkowitz, R.Sudharsanan, S.S.Yom, and T.J.Drummond, Solid State Commun., 62, 645(1987).

第８章

まとめ

最近、半導体分野において注目を浴びている半導体多重量子井戸と超格子について、光学的手法による物性評価をおこなった。半導体多重量子井戸と超格子の代表的な例として、GaAs/AlAs 多重量子井戸および超格子試料を用意した。光学的手法として、変調分光法の一種であるフォトリフレクタンス（ＰＲ）法と、反射率測定法の一種である全反射減衰（ＡＴＲ）法を採用した。

まず、GaAs/AlAs 多重量子井戸試料に関してのＰＲスペクトル測定および、その解析を行い、次のような結果を得た。

１．バッファ層からのＰＲスペクトル形状から、バッファ層内に存在する内蔵電界強度を見積もることができることを示し、さらに試料のバッファ層内の内蔵電界強度を評価した。

２．試料表面上でのＰＲスペクトル形状の場所依存性の測定より、井戸幅と多重量子井戸層幅の変化によって、ＰＲスペクトル形状の場所依存性が説明できることを明らかにした。そして、井戸幅と量子井戸層幅の試料表面上の位置に対する不均一性の評価を行った。

ＰＲスペクトル解析より遷移エネルギーを求め、井戸幅を評価した例は多数報告されているが、形状を含めて試料表面上で井戸幅と量子井戸層幅の不均一性について総合的な評価を行ったのは始めてである。

３．ＰＲスペクトル信号強度の変調周波数依存性から、深い準位の測定が可能であることを理論計算によって示した。

４．GaAs/AlAs 多重量子井戸試料における実験から、試料表面とバッファ層内部でＰＲスペクトル信号強度の変調周波数依存性が異なることがわかり、これは変調周波数依存性を決定づける深い準位が異なること、試料表面とバッファ層では変調機構が異なることを示した。これまでは、試料表面もバッファ層も同一の変調電界が加わり、ＰＲ信号が現れると考えられていたが、今回の結果は、必ずしもこの考えは正しくないことを明らかにした。

半導体多重量子井戸と超格子におけるＡＴＲ法による研究から次のような結果を得た。

５．全反射減衰（ＡＴＲ）法による表面ポラリトン（ＳＰ）の励起とその観測が可能であることと、試料の物性評価に用いることができることを数値計算によって示した。

６．超格子の各層において、光学格子振動の折り返しの効果によって、誘電率はバルクでの表式とは異なり、折り返しによって生じた複数の振動子の和によって表されることを導いた。

７．５と６の結果を踏まえ、GaAs/AlAs多重量子井戸および超格子試料に対し、ＡＴＲスペクトル測定を行い、ＳＰの励起と観測ができること、各層の誘電率から物性評価が可能であることが実験結果からも明かとなった。

８．多重量子井戸に対する実験から、AlAs層での格子振動のダンピングは、これまで報告例に比べ小さいという結果が得られた。

９．超格子試料においては、格子振動の折り返し現象によって生ずる誘電率は、数値計算によって予測された表式で表すことができると確かめられた。

１０．これまで、ＡＴＲ法を採用した半導体多重量子井戸や超格子の実験による物性を評価した例はたいへん少なかったが、今回の研究で、ＡＴＲ法は優れた手法であることが証明された。

今後は、様々な周期長の試料で、超格子における格子振動の折り返しの効果を観測することと、GaAs/AlAs超格子以外の、他の半導体の組み合わせによる超格子におけるポラリトンの観測することが、この方法を超格子物性の評価法として定着させるためにも重要である。

本研究の目的は、「半導体多重量子井戸および超格子試料について光学的評価法であるＰＲ法とＡＴＲ法を用いて評価を行い、１．ＰＲ法については、変調機構の解明とＭＱＷ（ＳＬ）の光学的性質の評価、２．ＡＴＲ法についてはポラリトンの観測とそれによる材料評価法の確立」であり、これらの目的は、達成された。

付録 A

多重量子井戸・超格子構造でのＡＴＲ信号理論計算

多重量子井戸（ＭＱＷ）・超格子（ＳＬ）試料に対するOtto配置でのＡＴＲ信号を計算するに当たって、試料とプリズムなどの位置関係を図Ａ－１の様におく。すなわち、試料の表面をｘ－ｙ平面上とし、試料の深さ方向にｚ軸をとる。ＳＬ構造は厚さ無限大の基板上に、物質Ａと物質Ｂの繰り返しによって作られている。Ａ層、Ｂ層の厚さはそれぞれ、d_A、d_B、また空気層の厚さはd_g、プリズムの誘電率をϵ_p、空気層の誘電率をϵ_0とおく。Ａ層、Ｂ層、基板の誘電率は、それぞれϵ_A、ϵ_B、ϵ_Sとおく。周期数つまりＡ層とＢ層の組数は、Ｎとする。したがって、ＭＱＷ（ＳＬ）層の厚さは、（d_A+d_B）×Ｎとなる。ここで、角周波数ωであるような、ＴＭ（つまりｐ）偏光の入射波が、ｘ－ｚ平面を入射平面として、プリズム内の入射角θ_iで底面に入射していると考える。この時、入射波と反射波の波数ベクトル$\vec{k}$は、ｚ方向成分k_zと試料平面に平行な成分$k_{\|}$を持つ。

プリズム中の入射波、反射波の電界をそれぞれ$\vec{E_i}$、$\vec{E_r}$とおけば、$\vec{E_i}$と$\vec{E_r}$は、

$$\vec{E_i} = E_i(\vec{x}-\vec{z}\frac{k_{\|}}{k_z})\exp\{ik_z(z+d)\}\exp i(k_{\|}x-\omega t) \tag{A.1}$$

$$\vec{E_r} = E_r(\vec{x}+\vec{z}\frac{k_{\|}}{k_z})\exp\{-ik_z(z+d)\}\exp i(k_{\|}x-\omega t) \tag{A.2}$$

ただし、

$$k_z^2=\epsilon_p\frac{\omega^2}{c^2}-k_{\|}^2 \tag{A.3}$$

と表現される。ここで、$\vec{x}$、$\vec{z}$はｘ方向・ｚ方向の単位ベクトルである。以下で考える波にはすべて、$\exp\{i(k_{\|}x-\omega t)\}$の係数がかかるが、共通の項であるので省略する。空気層内での電磁波による電界$\vec{E_g}$は、

$$\vec{E_g} = E_g^-(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_g})\exp(-\alpha_g z)+E_g^+(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_g})\exp(\alpha_g z) \tag{A.4}$$

$$\alpha_g^2 = k_{\|}^2-\epsilon_g\frac{\omega^2}{c^2} \tag{A.5}$$

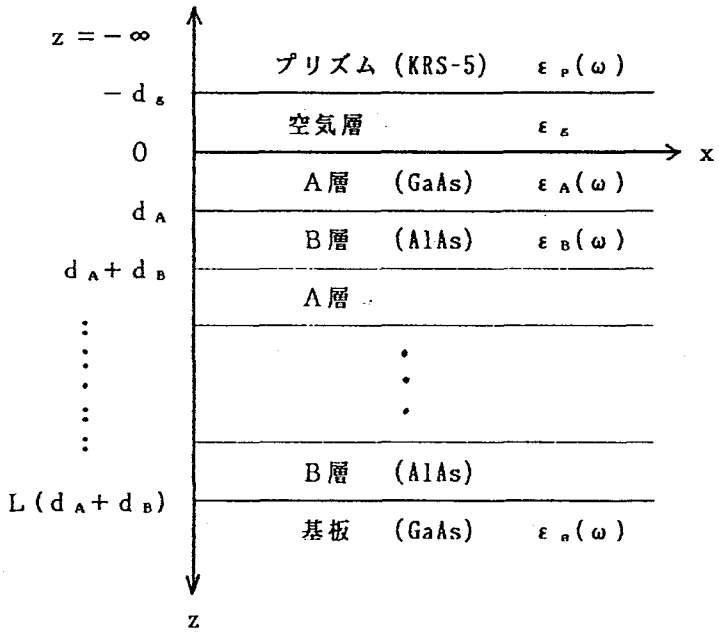


図 A.1 ＡＴＲ配置図

と表される。

n＝0、2、4、…、2（N－1）とした時、試料表面から数えて、A層は第n層目をB層は第n＋1層目を占めている。この時、各層内の電界は、

$$
\begin{aligned}
\vec{E}_n &= E^-_{An}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z-nd)\} \\
&+ E^+_{An}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z-nd-d_A)\} \\
&+ E'^-_{An}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z-nd)\} \\
&+ E'^+_{An}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z-nd-d_A)\} \qquad \text{(A.6)} \\
\vec{E}_{n+1} &= E^-_{Bn}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z-(n+2)d+d_B]\} \\
&+ E^+_{Bn}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z-(n+2)d]\} \\
&+ E'^-_{Bn+1}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z-(n+2)d+d_B]\} \\
&+ E'^+_{Bn+1}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z-(n+2)d]\} \qquad \text{(A.7)}
\end{aligned}
$$

と表現できる。ただし、d 、α_A、α_Bは次のように定義した。

$$d = (d_A + d_B)/2 \tag{A.8}$$
$$\alpha_A = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_A(\omega/c)^2} \tag{A.9}$$
$$\alpha_B = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_B(\omega/c)^2} \tag{A.10}$$

また、基板中の電磁波による電界は、p = 2 Nとすると、

$$\vec{E_S} = E_S(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_S})\exp\{-\alpha_S(z - pd)\} \tag{A.11}$$

と書ける。

ここで、超格子層内の各層の電界について、次の関係式を満足していると考える。

$$E_{An}^{\pm} = E_A^{\pm}\exp(-\lambda n) \tag{A.12}$$
$$E_{An}^{\prime\pm} = E_A^{\pm}\exp\{-\lambda(p - n)\} \tag{A.13}$$
$$E_{Bn+1}^{\pm} = E_B^{\pm}\exp\{-\lambda(n + 1)\} \tag{A.14}$$
$$E_{Bn+1}^{\prime\pm} = E_B^{\pm}\exp\{-\lambda(p - n - 1)\} \tag{A.15}$$

ただし、第２章でもふれたように、λは正の実数か、正の実部を持つ複素数である。また、計算の便宜上、

$$E_A^{\prime\pm} = E_A^{\pm}\exp(-\lambda p) \tag{A.16}$$
$$E_B^{\prime\pm} = E_B^{\pm}\exp(-\lambda p) \tag{A.17}$$

とおく。式 A.12〜式 A.17を用いると、各層内の電界を表す式 A.6と式 A.7は、次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
\vec{E_n} &= \exp(-\lambda n)E_A^{-}(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z - nd)\} \\
&+ \exp(-\lambda n)E_A^{+}(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z - nd - d_A)\} \\
&+ \exp(\lambda n)E_A^{\prime-}(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z - nd)\} \\
&+ \exp(\lambda n)E_A^{\prime+}(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z - nd - dA)\}
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
\vec{E_{n+1}} &= \exp\{-\lambda(n + 1)\}E_B^{-}(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z - (n + 2)d + d_B]\} \\
&+ \exp\{-\lambda(n + 1)\}E_B^{+}(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z - (n + 2)d]\} \\
&+ \exp\{\lambda(n + 1)\}E_B^{\prime-}(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z - (n + 2)d + d_B]\} \\
&+ \exp\{\lambda(n + 1)\}E_B^{\prime+}(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\parallel}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z - (n + 2)d]\}\}
\end{aligned} \tag{A.19}$$

次に、式 A.18と式 A.19で表現される電磁波の電界に対して、A層とB層の境界面で、接線方向の電界連続とz方向の電束連続の境界条件を適応する。これらの境界条件は、$\exp(-\lambda n)$ あるいは $\exp\{-\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波と、$\exp(\lambda n)$ あるいは $\exp\{\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波とについて、別々に考える事ができる。まず、$\exp(-\lambda n)$ あるいは $\exp\{-\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波についての、$z=d$ と $z=nd+d_A$ における境界条件を記すと、

$$
\begin{aligned}
E_A^- + E_A^+\exp(-\alpha_A d_A) &= \exp\lambda\{E_B^-\exp(-\alpha_B d_B) + E_B^+\} && \text{(A.20)}\\
\alpha_B\epsilon_A\{E_A^- - E_A^+\exp(-\alpha_A d_A)\} &= \alpha_A\epsilon_B\exp\lambda\{E_B^-\exp(-\alpha_B d_B) + E_B^+\} && \text{(A.21)}\\
\exp(-\alpha_A d_A)E_A^- + E_A^+ &= \exp(-\lambda)\{E_B^- + E_B^+\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(A.22)}\\
\alpha_B\epsilon_A\{E_A^-\exp(-\alpha_A d_A) - E_A^+\} &= \alpha_A\epsilon_B\exp(-\lambda)\{E_B^- - E_B^+\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(A.23)}
\end{aligned}
$$

となる。一方、$\exp(\lambda n)$ あるいは $\exp\{\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波については、$z=nd$ と $z=nd+d_A$ において、

$$
\begin{aligned}
E_A'^- + E_A'^+\exp(-\alpha_A d_A) &= \exp(-\lambda)\{E_B'^-\exp(-\alpha_B d_B) + E_B'^+\} && \text{(A.24)}\\
\alpha_B\epsilon_A\{E_A'^- - E_A'^+\exp(-\alpha_A d_A)\} &= \alpha_A\epsilon_B\exp(-\lambda)\{E_B'^-\exp(-\alpha_B d_B) + E_B'^+\} && \text{(A.25)}\\
\exp(-\alpha_A d_A)E_A'^- + E_A'^+ &= \exp(\lambda)\{E_B'^- + E_B'^+\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(A.26)}\\
\alpha_B\epsilon_A\{E_A'^-\exp(-\alpha_A d_A) - E_A'^+\} &= \alpha_A\epsilon_B\exp(\lambda)\{E_B'^- - E_B'^+\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(A.27)}
\end{aligned}
$$

という境界条件式が得られる。

式 A.20と式 A.21から、E_B^+ および E_B^- を求めると、

$$
\begin{aligned}
E_B^+ &= \frac{\exp(-\lambda)}{2}\{c_- E_A^- + c_+\exp(-\alpha_A d_A)E_A^+\} && \text{(A.28)}\\
E_B^- &= \frac{\exp(-\lambda)}{2}\{c_+ E_A^- + c_-\exp(-\alpha_A d_A)E_A^+\}\exp(\alpha_B d_B) && \text{(A.29)}
\end{aligned}
$$

と表現できる。ただし、

$$
\begin{aligned}
C_+ &= 1 + \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B} && \text{(A.30)}\\
C_- &= 1 - \frac{\alpha_B\epsilon_A}{\alpha_A\epsilon_B} && \text{(A.31)}
\end{aligned}
$$

とおいた。また、式 A.24と式 A.25から、$E_B'^+$ と $E_B'^-$ が

$$
\begin{aligned}
E_B'^+ &= \frac{\exp(\lambda)}{2}\{c_- E_A'^- + c_+\exp(-\alpha_A d_A)E_A'^+\} && \text{(A.32)}\\
E_B'^- &= \frac{\exp(\lambda)}{2}\{c_+ E_A'^- + c_-\exp(-\alpha_A d_A)E_A'^+\}\exp(\alpha_B d_B) && \text{(A.33)}
\end{aligned}
$$

と表現される。

ここで、式 A.28 A.29および式 A.22 A.23より次の方程式が得られる。

$$
\begin{bmatrix} c_+(e^{-\alpha_A d_A} - e^{-2\lambda+\alpha_B d_B}) & c_-(1 - e^{-2\lambda+\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \\ c_-(e^{-\alpha_A d_A} - e^{-2\lambda-\alpha_B d_B}) & c_+(1 - e^{-2\lambda-\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \end{bmatrix}
\begin{bmatrix} E_A^- \\ E_A^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(A.34)}
$$

式 A.34において、意味のある E_A^-、E_A^+ の解があるためには、行列式が 0 でなければならない。したがって、λ についての方程式、

$$\begin{aligned}(\epsilon_A^2\alpha_B^2 &+ \epsilon_B^2\alpha_A^2)\sinh(\alpha_A d_A)\sinh(\alpha_B d_B)\\ &+ 2\epsilon_A\epsilon_B\alpha_A\alpha_B\{\cosh(\alpha_A d_A)\cosh(\alpha_B d_B) - \cosh(2\lambda)\} = 0 \end{aligned} \tag{A.35}$$

が得られる。この式が、第 2 章の式 2.38である。また、式 A.32と式 A.33および式 A.26と式 A.27より、式 A.34と同様な方程式が得られる。

$$\begin{bmatrix} c_+(e^{-\alpha_A d_A} - e^{2\lambda+\alpha_B d_B}) & c_-(1 - e^{2\lambda+\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \\ c_-(e^{-\alpha_A d_A} - e^{2\lambda-\alpha_B d_B}) & c_+(1 - e^{2\lambda-\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_A'^- \\ E_A'^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{A.36}$$

他の 3 つの境界面についても、接線方向成分の電界の連続と、z 方向成分の電束の連続より、6 つの式が得られる。まず、プリズムと空気の界面、すなわち $z = -d_g$ において、

$$E_i + E_r = E_g^- \exp(\alpha_g d_g) + E_g^+ \exp(-\alpha_g d_g) \tag{A.37}$$

$$\epsilon_p\alpha_g(-E_i + E_r) = i\epsilon_g k_z\{E_g^- \exp(\alpha_g d_g) + E_g^+ \exp(-\alpha_g d_g)\} \tag{A.38}$$

が得られる。また、空気層と超格子層の界面（z = 0）では、

$$E_g^- + E_g^+ = E_A^- + E_A^+ \exp(-\alpha_A d_A) + E_A'^- + E_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A) \tag{A.39}$$

$$\epsilon_g\alpha_A(E_g^- - E_g^+) = \epsilon_A\alpha_g\{E_A^- - E_A^+ \exp(-\alpha_A d_A) + E_A'^- - E_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)\} \tag{A.40}$$

となる。さらに、超格子層と基板の界面（z = N d）では、

$$\begin{aligned} E_S &= \exp\{-\lambda(p-1)\}\{E_B^- \exp(-\alpha_B d_B) + E_B^+\} \\ &+ \exp\{\lambda(p-1)\}\{E_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + E_B'^+\} \end{aligned} \tag{A.41}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_S\alpha_A E_S &= \epsilon_B\alpha_S \exp\{-\lambda(p-1)\}\{E_B^- \exp(-\alpha_B d_B) - E_B^+\} \\ &+ \epsilon_B\alpha_S \exp\{\lambda(p-1)\}\{E_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + E_B'^+\} \end{aligned} \tag{A.42}$$

となる。

式 A.41と式 A.42は、それぞれ式 A.20 A.24と式 A.21 A.25を用いると、E_B^-、E_B^+、$E_B'^-$、$E_B'^+$ のかわりに、E_A^-、E_A^+、$E_A'^-$、$E_A'^+$ を使って書き表すことができる。その結果は、

$$\begin{aligned} E_S &= \exp(-\lambda p)\{E_A^- + E_A^+ \exp(-\alpha_A d_A)\} \\ &+ \exp(\lambda p)\{E_A'^- + E_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)\} \end{aligned} \tag{A.43}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_S\alpha_A E_S &= \epsilon_A\alpha_S \exp(-\lambda p)[E_A^- - E_A^+ \exp(-\alpha_A d_A)] \\ &+ \epsilon_A\alpha_S \exp(\lambda p)[E_A'^- - E_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)] \end{aligned} \tag{A.44}$$

となる。また、式 A.31と式 A.36より、

$$\begin{aligned} E_A'^- &= \frac{-C_-\{1 - \exp(-2\lambda + \alpha_B d_B - \alpha_A d_A)\}}{C_+\{\exp(-\alpha_A d_A) - \exp(-2\lambda + \alpha_B d_B)\}} E_A^+ \\ &\equiv K E_A^+ \end{aligned} \tag{A.45}$$

$$\begin{aligned} E_A'^- &= \frac{-C_+\{1 - \exp(2\lambda - \alpha_B d_B - \alpha_A d_A)\}}{C_-\{\exp(-\alpha_A d_A) - \exp(2\lambda - \alpha_B d_B)\}} E_A^+ \\ &\equiv K' E_A^+ \end{aligned} \tag{A.46}$$

という式が得られる。この式 A.45と式 A.46を用いると、式 A.39 A.40 A.43 A.44の 4 つの式から E_A^- と $E_A'^-$ を消去することができる。したがって、

$$
\begin{aligned}
E_g^- + E_g^+ &= \{K + \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A^+ + \{K' + \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A'^+ && \text{(A.47)}\\
\epsilon_g \alpha_A (E_g^- - E_g^+) &= \epsilon_A \alpha_g \{K - \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A^+ \\
&+ \epsilon_A \alpha_g \{K - \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A'^+ && \text{(A.48)}\\
E_S &= \exp(-\lambda p)\{K + \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A^+ \\
&+ \exp(\lambda p)\{K' + \exp(-\alpha_A d_A)\}E_A'^+ && \text{(A.49)}\\
\epsilon_S \alpha_A E_S &= \epsilon_A \alpha_S \exp(-\lambda p)[K - \exp(-\alpha_A d_A)]E_A^+ \\
&+ \epsilon_A \alpha_S \exp(\lambda p)[K' - \exp(-\alpha_A d_A)]E_A'^+ && \text{(A.50)}\\
& && \text{(A.51)}
\end{aligned}
$$

という式に変形ができる。

式 A.37式 A.38、式 A.47～式 A.50は、線形連立方程式となっているので、行列を用いると、

$$
\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix}
\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{bmatrix} = E_i \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{bmatrix} \qquad \text{(A.52)}
$$

$$
M_{11} = \begin{bmatrix} 1 & -\exp(\alpha_g d_g) \\ \epsilon_p \alpha_g & -i\epsilon_g k_z \exp(\alpha_g d_g) \end{bmatrix} \qquad \text{(A.53)}
$$

$$
M_{12} = \begin{bmatrix} -\exp(-\alpha_g d_g) & 0 \\ i\epsilon_g k_z \exp(-\alpha_g d_g) & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(A.54)}
$$

$$
M_{13} = M_{31} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(A.55)}
$$

$$
M_{21} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & \epsilon_g \alpha_A \end{bmatrix} \qquad \text{(A.56)}
$$

$$
M_{22} = \begin{bmatrix} 1 & M \\ -\epsilon_g \alpha_A & \epsilon_A \alpha_g L \end{bmatrix} \qquad \text{(A.57)}
$$

$$
M_{23} = \begin{bmatrix} M' & 0 \\ \epsilon_A \alpha_g L' & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(A.58)}
$$

$$
M_{32} = \begin{bmatrix} 0 & -\exp(-\lambda p)M \\ 0 & -\epsilon_A \alpha_S \exp(-\lambda p)L \end{bmatrix} \qquad \text{(A.59)}
$$

$$
M_{33} = \begin{bmatrix} -\exp(\lambda p)M' & -1 \\ -\epsilon_A \alpha_S \exp(\lambda p)L' & -\epsilon_S \alpha_A \end{bmatrix} \qquad \text{(A.60)}
$$

$$
V_1 = \begin{bmatrix} E_r \\ E_g^- \end{bmatrix} \qquad \text{(A.61)}
$$

$$V_2 = \begin{bmatrix} E_g^+ \\ E_A^+ \end{bmatrix} \tag{A.62}$$

$$V_3 = \begin{bmatrix} E_A^- \\ E_S \end{bmatrix} \tag{A.63}$$

$$B_1 = \begin{bmatrix} -1 \\ \epsilon_p \alpha_g \end{bmatrix} \tag{A.64}$$

$$B_2 = B_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{A.65}$$

ただし、

$$M = -K - \exp(-\alpha_A d_A) \tag{A.66}$$

$$M' = -K' - \exp(-\alpha_A d_A) \tag{A.67}$$

$$L = -K + \exp(-\alpha_A d_A) \tag{A.68}$$

$$L' = -K' + \exp(-\alpha_A d_A) \tag{A.69}$$

と表現される。式 A.52より $|E_r/E_i|^2$を求めると、

$$R = |N/D|^2 \tag{A.70}$$

ただし、

$$\begin{aligned} N &= \epsilon_A \alpha_g \{A_+ \exp(\alpha_g d_g) - A_- \exp(-\alpha_g d_g)\}\{MC' \exp(\lambda p) - M'C \exp(-\lambda p)\} \\ &+ \epsilon_g \alpha_A \{A_+ \exp(\alpha_g d_g) + A_- \exp(-\alpha_g d_g)\}\{LC' \exp(\lambda p) - L'C \exp(-\lambda p)\} \end{aligned} \tag{A.71}$$

$$\begin{aligned} D &= \epsilon_A \alpha_g \{A_- \exp(\alpha_g d_g) - A_+ \exp(-\alpha_g d_g)\}\{MC' \exp(\lambda p) - M'C \exp(-\lambda p)\} \\ &+ \epsilon_g \alpha_A \{A_- \exp(\alpha_g d_g) + A_+ \exp(-\alpha_g d_g)\}\{LC' \exp(\lambda p) - L'C \exp(-\lambda p)\} \end{aligned} \tag{A.72}$$

$$A_+ = \epsilon_p \alpha_g + i\epsilon_g k_z \tag{A.73}$$

$$A_- = \epsilon_p \alpha_g - i\epsilon_g k_z \tag{A.74}$$

$$C = \epsilon_S \alpha_A L - \alpha_S \epsilon_A M \tag{A.75}$$

$$C' = \epsilon_S \alpha_A L' - \alpha_S \epsilon_A M' \tag{A.76}$$

となる。これが、第 2 章の式 2.27である。

付録 B

M－TDFFの式の導出

第3章の式3.2と式3.6を再び示し、便宜のため式番号をそれぞれ、式B.1と式B.2とする。

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= iQ\int_{B.Z}d^3k\int_0^\infty ds\exp(-\Gamma s)\\ &\quad \exp[is(E-E_{\rm cv})]\{\exp[-i(s\hbar\Omega)^3/3]-1\} \qquad \text{(B.1)}\\ \mathrm{e}^{-i(s\hbar\Omega)^3/3} &= 1-i(s\hbar\Omega)^3/3-(s\hbar\Omega)^6/(2!32)+i(s\hbar\Omega)^9/(3!33) \qquad \text{(B.2)}\end{aligned}$$

式B.1と式B.2より、

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{2Q}{\pi\omega^2}\int_{B.Z.}d^3k\frac{(\hbar\Omega)^3}{(E-E_{\rm cv}+i\Gamma)^4}-\frac{40Q}{\pi\omega^2}\int_{B.Z.}d^3k\frac{(\hbar\Omega)^6}{(E-E_{\rm cv}+i\Gamma)^7}\\ &\quad +\frac{2240Q}{\pi\omega^2}\int_{B.Z.}d^3k\frac{(\hbar\Omega)^9}{(E-E_{\rm cv}+i\Gamma)^{10}} \qquad \text{(B.3)}\end{aligned}$$

が得られる。

3次元のk空間に於ける臨界点での光学遷移に対して、バンド間の遷移エネルギー$E_{\rm cv}$は、$k=(k_x,k_y,k_z)$に関する放物線関数で表現できるとすると、

$$E_{\rm cv}=E_{\rm g}+\frac{k_x^2}{D_x^2}+\frac{k_y^2}{D_y^2}+\frac{k_z^2}{D_z^2} \qquad \text{(B.4)}$$

で与えられる。E_{cv}が式B.4を用いて表現されるとして、式B.3の積分式に代入する。このとき、

$$\begin{aligned}k_x/D_x &= r\cos\phi\sin\psi \qquad \text{(B.5)}\\ k_y/D_y &= r\sin\phi\sin\psi \qquad \text{(B.6)}\\ k_z/D_z &= r\cos\psi \qquad \text{(B.7)}\end{aligned}$$

を用いて、極座標への変換を行う。ただし、

$$D_xD_yD_z=\left(\frac{8\mu_x\mu_y\mu_z}{\hbar^6}\right)^{1/2} \qquad \text{(B.8)}$$

であり、μ_x、μ_y、μ_zはそれぞれ、x 、y、z方向への有効還元質量を表している。また、有効還元質量は次のように定義されている。

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_{\mathrm{e},i}} + \frac{1}{m_{\mathrm{h},i}} \quad (i = x, y, z) \tag{B.9}$$

$m_{\mathrm{e},i}$: i 方向の電子の有効質量

$m_{\mathrm{h},i}$: i 方向の正孔の有効質量

極座標変換によって、式 B.3より、

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{2Q}{\pi\omega^2}\int d\psi \int \sin\phi d\phi \frac{(\hbar\Omega)^3 D_x D_y D_z r 2dr}{(E - E_g + i\Gamma - r^2)^4} \\ &\quad -\frac{40Q}{\pi\omega^2}\int d\psi \int \sin\phi d\phi \frac{(\hbar\Omega)^6 D_x D_y D_z r 2dr}{(E - E_g + i\Gamma - r^2)^7} \\ &\quad +\frac{2240Q}{\pi\omega^2}\int d\psi \int \sin\phi d\phi \frac{(\hbar\Omega)^9 D_x D_y D_z r 2dr}{(E - E_g + i\Gamma - r^2)^{10}}\end{aligned} \tag{B.10}$$

が得られる。この積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{i\pi Q(\hbar Q)^3 D_x D_y D_z}{4\omega^2(E - E_g + i\Gamma)^{5/2}} \\ &\quad -\frac{-i\pi Q 5^3 331(\hbar Q)^6 D_x D_y D_z}{4\omega^2 2^5 3(E - E_g + i\Gamma)^{11/2}} \\ &\quad +\frac{i\pi Q 5^2 11 \times 13 \times 40097(\hbar Q)^9 D_x D_y D_z}{\omega^2 2^{14} 3(E - E_g + i\Gamma)^{17/2}}\end{aligned} \tag{B.11}$$

となる。ここで、

$$A = \frac{\pi Q D_x D_y D_z (\hbar\Omega)^3}{\omega^2 F^2} \tag{B.12}$$

$$B_1 = \frac{5^3 331(\hbar\Omega)^3}{2^5 3 F^2} \tag{B.13}$$

$$B_2 = \frac{5^2 11 \times 13 \times 40097(\hbar\Omega)^6}{2^{14} 3 F^4} \tag{B.14}$$

とおけば、式 3.7 が得られる。

付録 C

一次元鎖モデルにおけるパラメータの与え方

この付録では、式 7.20で現れた B_{11}、B_{12}、B_{21}、B_{22}の各行列の要素がどの様に決まるかを示す。以下では、混乱を避けるため、真空の誘電率はϵ_0、ある物質の比誘電率は全てκという表現を用いる。また、分極 P、変位 u 、電界 Eなどの表現は第 7 章のものと同じである。

始めに、バルク結晶を考えた場合に、第 7 章での B_{11}、B_{12}、B_{21}、B_{22}に相当する行列 B_{11}^{+}、B_{12}^{+}、B_{21}^{+}、B_{22}^{+}が、どの様な行列であるのかを考える。ここでは、III-V 族化合物半導体の様に、2 種類の原子から構成される結晶を考える。この時、原子の種類によって電気陰性度が異なるので、結晶は電荷が z_eの正イオンと$-z_e$負イオン（ただし、単位体積あたりのイオン対密度はN）から構成されているとみなすことができる。結晶の比誘電率は、光の周波数が非常に高い時はκ_∞、0 の時はκ_0とする。また、結晶の縦波と横波の格子振動周波数をそれぞれω_{LO}、ω_{TO}とおく。正イオンと負イオンの電子分極率をそれぞれα_+とα_-とする。

まず、式 7.5を、形式的にここで考えている結晶に当てはめてみる。1 番目からL 番目までの原子が一つの単位を形成しているとして式 7.5を表現すると、

$$P = \frac{1}{1-\frac{N'}{3\epsilon_0}\alpha}\left\{N'z_e\begin{bmatrix}1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1\\ 1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ 1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}u_1\\ u_2\\ \vdots\\ u_L\end{bmatrix} + N'\alpha IE\right\} \tag{C.1}$$

となる。ただし、u の添え字が奇数の時、その原子は正イオン、偶数の時原子は負イオンである。また、$N' = 2N/L$ 、$\alpha = (\alpha_+ + \alpha_-)L/2$ である。

ここで、式 C.1をあらためて次のように表現する。

$$\begin{aligned} P &= B_{21}^{+}u + B_{22}^{+}E \\ B_{21}^{+} &= \frac{1}{1-\frac{N'}{3\epsilon_0}\alpha} \end{aligned} \tag{C.2}$$

$$N' z_e \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & -1 & 1 & -1 & \dots & -1 \end{bmatrix} \tag{C.3}$$

$$B_{22}^{+} = \frac{1}{1-\frac{N'}{3\epsilon_0}\alpha} N'\alpha I \tag{C.4}$$

一方、B_{11}^{+}、B_{12}^{+}は、式 7.17と式 7.18によって、

$$B_{11}^{+} = F^{+} + \frac{Z^{+}B_{21}^{+}}{3\epsilon_0} \tag{C.5}$$

$$B_{12}^{+} = Z^{+}\left(I + \frac{B_{22}^{+}}{3\epsilon_0}\right) \tag{C.6}$$

と表される。ここで、F は各原子間のバネ定数であるから、

$$F^{+} = \begin{bmatrix} f & -f/2 & 0 & \dots & \dots & 0 & -f\cos(qa)/2 \\ -f/2 & f & -f/2 & & \ddots & & 0 \\ 0 & -f/2 & f & \ddots & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & & \ddots & f & -f/2 & 0 \\ 0 & & \ddots & & -f/2 & f & -f/2 \\ -f\cos(qa)/2 & 0 & \dots & \dots & 0 & -f/2 & f \end{bmatrix} \tag{C.7}$$

となる。ただし、a は単位胞の大きさで、q は格子振動の波数を表す。また、Z^{+}は、各原子の電荷を表すので、

$$Z^{+} = z_e \begin{bmatrix} 1 & 0 & & \dots & & & 0 \\ 0 & -1 & & \ddots & & & \\ & & 1 & & \ddots & & \\ \vdots & \ddots & & \ddots & & \ddots & \vdots \\ & & \ddots & & -1 & & \\ & & & \ddots & & 1 & 0 \\ 0 & & & \dots & & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{C.8}$$

という対角行列で与えられる。

B_{11}^{+}、B_{12}^{+}、B_{21}^{+}、B_{22}^{+}の各要素を決定するためには、結晶の各原子間のバネ定数 f、電子分極率α、有効電荷 z_eなどの諸定数が必要である。そこで、以下これらの定数の計算方法を述べる[1,2]。

表 C.1 計算のもととなった GaAs と AlAs の物質定数

	$\omega_{TO}[\mathrm{cm}^{-1}]$	$\omega_{LO}[\mathrm{cm}^{-1}]$	M/m_0	m/m_0	κ_∞	κ_0
GaAs	268	292	69.72	74.92	11.11	13.13
AlAs	362	404	26.98	74.92	8.16	10.06

表 C.2 計算された GaAs と AlAs の物質定数

material	z_e/e	$N(\alpha_+ + \alpha_-)/\epsilon_0$	f_0/m_0 $[10^6\mathrm{cm}^{-2}]$
GaAs	0.51	2.314	2.993
AlAs	0.64	2.114	3.086

バルク結晶に於いて、正イオンと負イオンの電子分極率の和（$\alpha_+ + \alpha_-$）と、比誘電率との間に、

$$\frac{\kappa_\infty - 1}{\kappa_\infty + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N(\alpha_+ + \alpha_-) \tag{C.9}$$

という関係がある。また、原子間のバネ定数 f_0 と ω_{TO} の間には、

$$f_0 = M_r \frac{\kappa_0 + 2}{\kappa_\infty + 2} \omega_{TO}^2 \tag{C.10}$$

$$M_r = \frac{Mm}{M + m} \tag{C.11}$$

が成立する。ただし、M は正イオンの質量、m は負イオンの質量である。

一方、電荷 z_e に対しては、

$$z_e = \sqrt{\frac{\epsilon_0 M_r}{N}} \sqrt{\frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa_0}} \frac{3\kappa_\infty}{\kappa_\infty + 2} \omega_{LO} \tag{C.12}$$

となる。

以上の式 C.9〜式 C.12を用いると、バルク結晶の $N(\alpha_+ + \alpha_-)$、f_0、z_e を定めることができる。GaAs と AlAs による超格子を想定し、表 C.1の様に GaAs と AlAs の ω_{TO} などの定数が与えられている[3]場合に、これらの数値を求めると、表 C.2に示す値が得られる。なお、表中では後の計算を簡単にするため、無次元化できる定数は無次元化した。また、m_0 は陽子の質量、M は陽イオンとなる原子の質量、m は陰イオンとなる原子の質量、e は電子の電荷量を表す。

次に、第 7 章の B_{11}、B_{12}、B_{21}、B_{22} を求めてみる。超格子は、2 種類の結晶を層状に積み重ねて構成されている。この構造が、結晶 A による A 層と結晶 B による B 層で構成されているとする。各パラメータに対し、A 層に属するものに A、B 層に属するものに B とい

う添え字をつけ、区別をつける。また、A層とB層の厚さは、それぞれイオン対が $L_A/2$ 個と $L_B/2$ 個ならぶ厚さとする。

式 C.1～式 C.4を用いると、A層の B_{21}^{+} と B_{22}^{+} にあたる B_{21A}^{+} と B_{22A}^{+} および、B層の B_{21}^{+} と B_{22}^{+} にあたる B_{21B}^{+} と B_{22B}^{+} が、それぞれ計算できる。この時、B_{21A}^{+}～B_{22B}^{+} は、B_{21} と B_{22} の部分行列となっているので、

$$B_{21} = \begin{bmatrix} B_{21A}^{+} & 0 \\ 0 & B_{21B}^{+} \end{bmatrix} \tag{C.13}$$

$$B_{22} = \begin{bmatrix} B_{22A}^{+} & 0 \\ 0 & B_{22B}^{+} \end{bmatrix} \tag{C.14}$$

と B_{21}、B_{22} が表現される。B_{12} についても同様に、

$$B_{12} = \begin{bmatrix} B_{12A}^{+} & 0 \\ 0 & B_{12B}^{+} \end{bmatrix} \tag{C.15}$$

となる。

B_{11} は、行列 F が

$$F = \begin{bmatrix} f_a & -f_a/2 & 0 & \dots & \dots & 0 & -f_a'\cos(qa)/2 \\ -f_a/2 & \ddots & \ddots & & \ddots & & 0 \\ 0 & \ddots & f_a & -f_a/2 & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & -f_a/2 & f_{av}/2 & -f_b/2 & & \vdots \\ \vdots & \ddots & & -f_b/2 & f_b & \ddots & 0 \\ 0 & & \ddots & & \ddots & \ddots & -f_b/2 \\ -f_b'\cos(qa)/2 & 0 & \dots & \dots & 0 & -f_b/2 & f_b \end{bmatrix} \tag{C.16}$$

と表されるので、B_{12}～B_{22} の様に、B_{12A}^{+} や B_{12B}^{+} を部分行列として表現することができない。ただし、f_a と f_b は、それぞれ結晶A、Bのバネ定数である。また、f_a' と f_b' は、それぞれ結晶Aの陽イオンと結晶Bの陰イオンを結ぶバネ定数と結晶Aの陰イオンと結晶Aの陽イオンを結ぶバネ定数、f_{av} は f_a と f_b の平均値である。

したがって、B_{11} は、第7章の式 7.17

$$B_{11} = F + \frac{ZB_{21}}{3\epsilon_0} \tag{C.17}$$

によって計算されなければならない。この時、各原子の電荷を表す行列 Z は、A層での Z_A^{+} と、B層での Z_B^{+} を部分行列とする対角行列であるので、

$$Z = \begin{bmatrix} Z_A^{+} & 0 \\ 0 & Z_B^{+} \end{bmatrix} \tag{C.18}$$

と表される。

B_{11}の各要素の計算に当たって問題となるのは、f'_aとf'_bの値である。f'_aはA層の陽イオンとB層の陰イオンを結ぶバネ定数であり、f'_bはB層の陽イオンとA層の陰イオンを結ぶバネ定数である。一般に、これらの定数を厳密に与えることはできない。しかし、GaAsとAlAsの組み合わせの超格子の場合、f'_aとf'_bは、それぞれGaとAsの間のバネ定数と、AlとAsの間のバネ定数を表すので、f_aとf_bの値と等しいと仮定した。

以上の計算手続きにより、B_{11}からB_{22}の各要素を決定した。

参考文献

1　浜口　智尋、固体物性（上）第5章、p127、（丸善、1975年）

2　工藤　恵栄、光物性の基礎、第6章、7章、p215（オーム社、1977年）

3　S. Adachi, J.Appl.Phys., 58, R1(1985).

付録 D

s（TE）偏光入射時のATR信号理論計算

s偏光入射時には、磁界が入射面に対して平行となるので、付録Aにおける電界の表式をすべて磁界の表式に置き換えることで、理論計算式が求められる。この時、磁界についての式であるので、各層の誘電率は透磁率に置き換える。試料やプリズムなどの位置関係は付録Aと同じ配置とする。

ここで、角周波数ωであるような、TE（つまりs）偏光の入射波が、x－z平面を入射平面として、プリズムに入射していると考える。入射波と反射波の波数ベクトル$\vec{k}$は、z方向成分k_zと試料平面に平行な成分$k_{\|}$のみを持つ。プリズム中の入射波、反射波の磁界をそれぞれ$\vec{H}_i$、$\vec{H}_r$とおけば、

$$\vec{H}_i = H_i(\vec{x} - \vec{z}\frac{k_{\|}}{k_z})\exp\{ik_z(z+d)\}\exp i(k_{\|}x - \omega t) \tag{D.1}$$

$$\vec{H}_r = H_r(\vec{x} + \vec{z}\frac{k_{\|}}{k_z})\exp\{-ik_z(z+d)\}\exp i(k_{\|}x - \omega t) \tag{D.2}$$

と表現される。k_zは、式A.3で与えられる。ここで、$\vec{x}$、$\vec{z}$はx方向・z方向の単位ベクトルである。以下で考える波にはすべて、$\exp\{i(k_{\|}x - \omega t)\}$の係数がかかるが、共通の項であるので省略する。空気層内での電磁波による磁界$\vec{H}_g$は、

$$\vec{H}_g = H_g^-(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_g})\exp(-\alpha_g z) + H_g^+(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_g})\exp(\alpha_g z) \tag{D.3}$$

と表される。ただし、α_gは式A.5で与えられる。

n＝0、2、4、‥、2（N－1）とした時、試料表面から数えて、A層は第n層目をB層は第n＋1層目を占めている。この時、各層内の磁界は、

$$\begin{aligned}\vec{H}_n &= H_{An}^-(\vec{x} + \vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z - nd)\} \\ &+ H_{An}^+(\vec{x} - \vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z - nd - d_A)\}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad H'^{-}_{An}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_A})\exp\{-\alpha_A(z-nd)\} \\
&+ \quad H'^{+}_{An}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_A})\exp\{\alpha_A(z-nd-d_A)\} \qquad \text{(D.4)} \\
\vec{H}_{n+1} &= \quad H^{-}_{Bn}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z-(n+2)d+d_B]\} \\
&+ \quad H^{+}_{Bn}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z-(n+2)d]\} \\
&+ \quad H'^{-}_{Bn+1}(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_B})\exp\{-\alpha_B[z-(n+2)d+d_B]\} \\
&+ \quad H'^{+}_{Bn+1}(\vec{x}-\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_B})\exp\{\alpha_B[z-(n+2)d]\} \qquad \text{(D.5)}
\end{aligned}
$$

と与えられる。ただし、α_Aおよびα_Bの定義は付録A中の式 A.9と式 A.10で与えられる。また、基板中の電磁波による磁界は、p = 2 Nとすると、

$$
\vec{H}_S = H_S(\vec{x}+\vec{z}\frac{ik_{\|}}{\alpha_S})\exp\{-\alpha_S(z-pd)\} \qquad \text{(D.6)}
$$

と書ける。

以下の手続きは、付録Aの場合とほぼ同じである。付録Aでの超格子各層の電界と同様に、超格子層内の各層の磁界について、次の関係式を満足していると考える。

$$
\begin{aligned}
H^{\pm}_{An} &= H^{\pm}_{A}\exp(-\lambda n) && \text{(D.7)} \\
H'^{\pm}_{An} &= H^{\pm}_{A}\exp\{-\lambda(p-n)\} && \text{(D.8)} \\
H^{\pm}_{Bn+1} &= H^{\pm}_{B}\exp\{-\lambda(n+1)\} && \text{(D.9)} \\
H'^{\pm}_{Bn+1} &= H^{\pm}_{B}\exp\{-\lambda(p-n-1)\} && \text{(D.10)}
\end{aligned}
$$

ただし、λは正の実数か、正の実部を持つ複素数である。また、計算の便宜上、

$$
\begin{aligned}
H'^{\pm}_{A} &= H^{\pm}_{A}\exp(-\lambda p) && \text{(D.11)} \\
H'^{\pm}_{B} &= H^{\pm}_{B}\exp(-\lambda p) && \text{(D.12)}
\end{aligned}
$$

とおく。

電磁波の磁界に対して、A層とB層の境界面で、接線方向の磁界連続とz方向の磁束密度連続の境界条件を適応する。これらの境界条件は、$\exp(-\lambda n)$ あるいは $\exp\{-\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波と、$\exp(\lambda n)$ あるいは $\exp\{\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波とについて、別々に考える事ができる。まず、$\exp(-\lambda n)$ あるいは $\exp\{-\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波についての、$z=nd$ と $z=nd+d_A$ における境界条件を記すと、

$$
\begin{aligned}
H^{-}_{A}+H^{+}_{A}\exp(-\alpha_A d_A) &= \exp\lambda\{H^{-}_{B}\exp(-\alpha_B d_B)+H^{+}_{B}\} && \text{(D.13)} \\
\alpha_B\mu_A\{H^{-}_{A}-H^{+}_{A}\exp(-\alpha_A d_A)\} &= \alpha_A\mu_B\exp\lambda\{H^{-}_{B}\exp(-\alpha_B d_B)+H^{+}_{B}\} && \text{(D.14)} \\
\exp(-\alpha_A d_A)H^{-}_{A}+H^{+}_{A} &= \exp(-\lambda)\{H^{-}_{B}+H^{+}_{B}\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(D.15)} \\
\alpha_B\mu_A\{H^{-}_{A}\exp(-\alpha_A d_A)-H^{+}_{A}\} &= \alpha_A\mu_B\exp(-\lambda)\{H^{-}_{B}-H^{+}_{B}\exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(D.16)}
\end{aligned}
$$

となる。一方、$\exp(\lambda n)$ あるいは $\exp\{\lambda(n+1)\}$ の項を持つ波については、$z=nd$ と $z=nd+d_A$ において、

$$
\begin{aligned}
H_A'^- + H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A) &= \exp(-\lambda)\{H_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + H_B'^+\} && \text{(D.17)}\\
\alpha_B\mu_A\{H_A'^- - H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)\} &= \alpha_A\mu_B \exp(-\lambda)\{H_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + H_B'^+\} && \text{(D.18)}\\
\exp(-\alpha_A d_A)H_A'^- + H_A'^+ &= \exp(\lambda)\{H_B'^- + H_B'^+ \exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(D.19)}\\
\alpha_B\mu_A\{H_A'^- \exp(-\alpha_A d_A) - H_A'^+\} &= \alpha_A\mu_B \exp(\lambda)\{H_B'^- - H_B'^+ \exp(-\alpha_B d_B)\} && \text{(D.20)}
\end{aligned}
$$

という境界条件式が得られる。式 D.13と式 D.14から、H_B^+および H_B^-が、

$$
\begin{aligned}
E_B^+ &= \frac{\exp(-\lambda)}{2}\{c_{m-}H_A^- + c_{m+}\exp(-\alpha_A d_A)H_A^+\} && \text{(D.21)}\\
E_B^- &= \frac{\exp(-\lambda)}{2}\{c_{m+}H_A^- + c_{m-}\exp(-\alpha_A d_A)H_A^+\}\exp(\alpha_B d_B) && \text{(D.22)}
\end{aligned}
$$

と表現できる。ただし、

$$
\begin{aligned}
C_{m+} &= 1+\frac{\alpha_B\mu_A}{\alpha_A\mu_B} && \text{(D.23)}\\
C_{m-} &= 1-\frac{\alpha_B\mu_A}{\alpha_A\mu_B} && \text{(D.24)}
\end{aligned}
$$

と $C_{m\pm}$を定義した。また、式 D.17と式 D.18から、$H_B'^+$と $H_B'^-$が

$$
\begin{aligned}
H_B'^+ &= \frac{\exp(\lambda)}{2}\{c_{m-}H_A'^- + c_{m+}\exp(-\alpha_A d_A)H_A'^+\} && \text{(D.25)}\\
H_B'^- &= \frac{\exp(\lambda)}{2}\{c_{m+}H_A'^- + c_{m-}\exp(-\alpha_A d_A)H_A'^+\}\exp(\alpha_B d_B) && \text{(D.26)}
\end{aligned}
$$

と表現される。

ここで、式 D.21 D.22および式 D.15 D.16より次の方程式が得られる。

$$
\begin{bmatrix} c_{m+}(e^{-\alpha_A d_A} - e^{-2\lambda+\alpha_B d_B}) & c_{m-}(1-e^{-2\lambda+\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \\ c_{m-}(e^{-\alpha_A d_A} - e^{-2\lambda-\alpha_B d_B}) & c_{m+}(1-e^{-2\lambda-\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_A^- \\ H_A^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(D.27)}
$$

式 D.27において、意味のある H_A^-、H_A^+の解があるためには、行列式が 0 でなければならない。したがって、λについての方程式、

$$
\begin{aligned}
(\mu_A^2\alpha_B^2 &+ \mu_B^2\alpha_A^2)\sinh(\alpha_A d_A)\sinh(\alpha_B d_B)\\
&+ 2\mu_A\mu_B\alpha_A\alpha_B\{\cosh(\alpha_A d_A)\cosh(\alpha_B d_B) - \cosh(2\lambda)\} = 0 \qquad \text{(D.28)}
\end{aligned}
$$

が得られる。この式が、第 2 章の式 2.38と等価な式である。また、式 D.25と式 D.26、および式 D.19と式 D.20より、式 D.27と同様な方程式が得られる。

$$
\begin{bmatrix} c_{m+}(e^{-\alpha_A d_A} - e^{2\lambda+\alpha_B d_B}) & c_{m-}(1-e^{2\lambda+\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \\ c_{m-}(e^{-\alpha_A d_A} - e^{2\lambda-\alpha_B d_B}) & c_{m+}(1-e^{2\lambda-\alpha_B d_B-\alpha_A d_A}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_A'^- \\ H_A'^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(D.29)}
$$

他の３つの境界面についても、接線方向成分の磁界の連続と、ｚ方向成分の磁束密度の連続より、６つの式が得られる。まず、プリズムと空気の界面、すなわち $z=-d_g$ において、

$$H_i + H_r = H_g^- \exp(\alpha_g d_g) + H_g^+ \exp(-\alpha_g d_g) \tag{D.30}$$

$$\mu_p \alpha_g(-H_i + H_r) = i\mu_g k_z\{H_g^- \exp(\alpha_g d_g) + H_g^+ \exp(-\alpha_g d_g)\} \tag{D.31}$$

が得られる。また、空気層と超格子層の界面（ｚ＝０）では、

$$H_g^- + H_g^+ = H_A^- + H_A^+ \exp(-\alpha_A d_A) + H_A'^- + H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A) \tag{D.32}$$

$$\begin{aligned}\mu_g \alpha_A(H_g^- - H_g^+) &= \mu_A \alpha_g H_A^- - H_A^+ \exp(-\alpha_A d_A) \\ &+ \mu_A \alpha_g H_A'^- - H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)\}\end{aligned} \tag{D.33}$$

となる。さらに、超格子層と基板の界面（ｚ＝Ｎｄ）では、

$$\begin{aligned}H_S &= \exp\{-\lambda(p-1)\}\{H_B^- \exp(-\alpha_B d_B) + H_B^+\} \\ &+ \exp\{\lambda(p-1)\}\{H_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + H_B'^+\}\end{aligned} \tag{D.34}$$

$$\begin{aligned}\mu_S \alpha_A H_S &= \mu_B \alpha_S \exp\{-\lambda(p-1)\}\{H_B^- \exp(-\alpha_B d_B) - H_B^+\} \\ &+ \mu_B \alpha_S \exp\{\lambda(p-1)\}\{H_B'^- \exp(-\alpha_B d_B) + H_B'^+\}\end{aligned} \tag{D.35}$$

となる。

式 D.34と式 D.35は、それぞれ式 D.13 D.17と式 D.14 D.18を用いると、H_B^-、H_B^+、$H_B'^-$、$H_B'^+$ のかわりに、H_A^-、H_A^+、$H_A'^-$、$H_A'^+$ を使って書き表すことができる。その結果は、

$$\begin{aligned}H_S &= \exp(-\lambda p)\{H_A^- + H_A^+ \exp(-\alpha_A d_A)\} \\ &+ \exp(\lambda p)\{H_A^- + H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)\}\end{aligned} \tag{D.36}$$

$$\begin{aligned}\mu_S \alpha_A H_S &= \mu_A \alpha_S \exp(-\lambda p)[H_A^- - H_A^+ \exp(-\alpha_A d_A)] \\ &+ \mu_A \alpha_S \exp(\lambda p)[H_A'^- - H_A'^+ \exp(-\alpha_A d_A)]\end{aligned} \tag{D.37}$$

となる。また、式 D.24と式 D.29より、

$$\begin{aligned}H_A'^- &= \frac{-C_{m-}\{1-\exp(-2\lambda+\alpha_B d_B-\alpha_A d_A)\}}{C_{m+}\{\exp(-\alpha_A d_A)-\exp(-2\lambda+\alpha_B d_B)\}} H_A^+ \\ &\equiv K_m H_A^+\end{aligned} \tag{D.38}$$

$$\begin{aligned}H_A'^- &= \frac{-C_{m+}\{1-\exp(2\lambda-\alpha_B d_B-\alpha_A d_A)\}}{C_{m-}\{\exp(-\alpha_A d_A)-\exp(2\lambda-\alpha_B d_B)\}} H_A^+ \\ &\equiv K_m' H_A^+\end{aligned} \tag{D.39}$$

という式が得られる。これらの式から、付録Ａと同様に線形連立方程式をたて、、行列を用いると、

$$\begin{bmatrix} M_{m11} & M_{m12} & M_{m13} \\ M_{m21} & M_{m22} & M_{m23} \\ M_{m31} & M_{m32} & M_{m33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{m1} \\ V_{m2} \\ V_{m3} \end{bmatrix} = H_i \begin{bmatrix} B_{m1} \\ B_{m2} \\ B_{m3} \end{bmatrix} \tag{D.40}$$

$$M_{m11} = \begin{bmatrix} 1 & -\exp(\alpha_g d_g) \\ \mu_p \alpha_g & -i\mu_g k_z \exp(\alpha_g d_g) \end{bmatrix} \tag{D.41}$$

$$M_{m12} = \begin{bmatrix} -\exp(-\alpha_g d_g) & 0 \\ i\mu_g k_z \exp(-\alpha_g d_g) & 0 \end{bmatrix} \tag{D.42}$$

$$M_{m13} = M_{m31} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{D.43}$$

$$M_{m21} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & \mu_g \alpha_A \end{bmatrix} \tag{D.44}$$

$$M_{m22} = \begin{bmatrix} 1 & M_m \\ -\mu_g \alpha_A & \mu_A \alpha_g L_m \end{bmatrix} \tag{D.45}$$

$$M_{m23} = \begin{bmatrix} M'_m & 0 \\ \mu_A \alpha_g L'_m & 0 \end{bmatrix} \tag{D.46}$$

$$M_{m32} = \begin{bmatrix} 0 & -\exp(-\lambda p) M_m \\ 0 & -\mu_A \alpha_S \exp(-\lambda p) L_m \end{bmatrix} \tag{D.47}$$

$$M_{m32} = \begin{bmatrix} -\exp(\lambda p) M'_m & -1 \\ -\mu_A \alpha_S \exp(\lambda p) L'_m & -\mu_S \alpha_A \end{bmatrix} \tag{D.48}$$

$$V_{m1} = \begin{bmatrix} H_r \\ H_g^- \end{bmatrix} \tag{D.49}$$

$$V_{m2} = \begin{bmatrix} H_g^+ \\ H_A^+ \end{bmatrix} \tag{D.50}$$

$$V_{m3} = \begin{bmatrix} H_A^- \\ H_S \end{bmatrix} \tag{D.51}$$

$$B_{m1} = \begin{bmatrix} -1 \\ \mu_p \alpha_g \end{bmatrix} \tag{D.52}$$

$$B_{m2} = B_{m3} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{D.53}$$

ただし、

$$M_m = -K_m - \exp(-\alpha_A d_A) \tag{D.54}$$

$$M'_m = -K'_m - \exp(-\alpha_A d_A) \tag{D.55}$$

$$L_m = -K_m + \exp(-\alpha_A d_A) \tag{D.56}$$

$$L'_m = -K'_m + \exp(-\alpha_A d_A) \tag{D.57}$$

と表現される。式 D.40より $|H_r/H_i|^2$を求めると、

$$R = |N/D|^2 \tag{D.58}$$

ただし、

$$
\begin{aligned}
N &= \mu_A\alpha_g\{A_{m+}\exp(\alpha_g d_g) - A_{m-}\exp(-\alpha_g d_g)\} \\
&\quad \{M_m C'_m \exp(\lambda p) - M'_m C_m \exp(-\lambda p)\} \\
&+ \mu_g\alpha_A\{A_{m+}\exp(\alpha_g d_g) + A_{m-}\exp(-\alpha_g d_g)\} \\
&\quad \{L_m C'_m \exp(\lambda p) - L'_m C_m \exp(-\lambda p)\} \qquad \text{(D.59)} \\
D &= \mu_A\alpha_g\{A_{m-}\exp(\alpha_g d_g) - A_{m+}\exp(-\alpha_g d_g)\} \\
&\quad \{M_m C'_m \exp(\lambda p) - M'_m C_m \exp(-\lambda p))\} \\
&+ \mu_g\alpha_A\{A_{m-}\exp(\alpha_g d_g) + A_{m+}\exp(-\alpha_g d_g)\} \\
&\quad \{L_m C'_m \exp(\lambda p) - L'_m C_m \exp(-\lambda p)\} \qquad \text{(D.60)} \\
A_{m+} &= \mu_p\alpha_g + i\mu_g k_z \qquad \text{(D.61)} \\
A_{m-} &= \mu_p\alpha_g - i\mu_g k_z \qquad \text{(D.62)} \\
C_m &= \mu_S\alpha_A L_m - \alpha_S\mu_A M_m \qquad \text{(D.63)} \\
C'_m &= \mu_S\alpha_A L'_m - \alpha_S\mu_A M'_m \qquad \text{(D.64)}
\end{aligned}
$$

となる。以上でＴＥ（ｓ）偏光に対するＡＴＲスペクトルの計算式が求められた。

謝　　辞

本研究の遂行と論文作成に際し、終始懇切なる御指導および御教示を賜った大阪大学工学部電子工学科浜口智尋教授ならびに徳島大学工学部電気電子工学科福井萬壽夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科吉野勝美教授並びに、大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎助教授に深甚なる感謝の意を表します。

さらに、筆者が大阪大学大学院工学研究科（電子工学専攻）博士前期課程に在学中、御指導を賜わり、また本論文の作成にあたり御指導を賜った大阪大学工学部西原浩教授、大阪大学工学部裏克己教授、児玉慎三教授に心から感謝致します。

本研究の遂行に対し惜しみない協力を賜った徳島大学工学部電気電子工学科桑原稔技官、また、試料を快く提供していただいた富士通厚木研究所武藤俊一氏に感謝いたします。そして、フォトリフレクタンス法の実験および結果の解析の一部を共同で行った徳島大学大学院工学研究科修士課程の中河義典氏（現藤倉電線）他徳島大学大学院工学研究科物性デバイス講座の学生諸君に感謝致します。

論文業績

論文

1. "Photoluminescence measurement in GaAs with high spatial resolution" : T. Shirakawa, M. Haraguchi, M. Murakami, and C. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 1565 (1985)

2. 「全反射減衰法による薄膜・表面物性の評価」: 福井萬壽夫、原口雅宣、日本物理学会誌 第４３巻 第１１号 ８６２項 １９８８年

3. "Optical response of semi-infinite and finite GaAs/$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ superlattices" : Y. Nagano, K. Matsugi, M. Haraguchi, and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn.,58, 733 (1989).

4. "Experimental observation of attenuated-total-reflection spectra of a GaAs/AlAs superlattice" : M. Haraguchi, M. Fukui, and S. Muto, Phys. Rev., B41, 1254 (1990).

5. "In situ and real-time observation of optical constants of metal films during growth" : M. Yano, M. Fukui, M. Haraguchi, and Y. Shintani, Surf. Science, 227, 129 (1990).

6. "Photoreflectance spectra from GaAs buffer layer of GaAs/AlAs multiple quantum well / GaAs buffer / GaAs substrate" : M. Haraguchi, Y. Nakagawa, M. Fukui, and S. Muto, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1367 (1991).

7. "New type of photothermal spectroscopic technique" : H. Saito, M. Irikura, M. Haraguchi, and M. Fukui, Appl. Opt., 31, 2047 (1992).

8. "Optical bistability associated with surface plasmon polariton excitation" : T. Okamoto, M. Haraguchi, and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn., 61, 1549 (1992).

9. "Studies on surface polaritons in ultrathin films sandwitched by identical dielectrics" : M. Takabayashi, H. Shiba, M. Haraguchi, and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn., 61, 2550 (1992).

10. "Surface polaritons due to the folded optical phonons in GaAs/AlAs superlattices" : M. Haraguchi, M. Fukui, S. Muto, J. Phys. Soc. Jpn., 62, 340 (1993).

11. "Two modulation mechanisms for photoreflectance from GaAs/AlAs multiple quantum well" : M. Haraguchi, Y. Nakagawa, M. Fukui, and S. Muto, Superlattices and Microstruct. accepted.

12. "Degradation mechanism of Au/AlOx/Al tunnel junction" : Y. Hirao, M. Haraguchi, M. Fukui, Gi X. Guo, A. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn., accepted.

13. "Optical bistability in prism/Ag film/nonlinear film/Air geometry by utilizing surface plasmon and guided wave characteristics" : T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui, H. Kawakami, S. J. Al-Bader, J. Phys. Soc. Jpn., accepted.

研究会試料

「顕微フォトルミネッセンス法による半絶縁性ＧａＡｓ基板の評価」: 白川二、村上資和、原口雅宣、濱口智尋、日本学術振興会第１４５委員会 第２７回研究会試料、１９８５年

解説

1.「フォトルミネッセンストポグラフィー」白川二、原口雅宣、久保等、濱口智尋、応用物理　第５６巻　第1号 ９３項　１９８７年

2.「高空間分解フォトルミネッセンス」原口雅宣、白川二、濱口智尋、応用物理　第５７巻　第1号　１３６頁　１９８８年

3.「最近の半導体超格子研究について」原口雅宣、機能材料　第８巻　６号　１５頁　１９８８年