特別講義 「半導体量子構造の光物性」 (1994.11.28–30)

筑波大学物理学系　舛本泰章

はじめに

大学で習う量子力学の最も簡単な問題に「箱型ポテンシャル中の粒子」(A Particle in a Box)の問題がある。物理系の大学院生ならばだれでも知っているこの問題の延長線上に半導体量子構造の物理が広がっている。２５nm 程度の厚さの GaAs と $Al_xGa_{1-x}As$ の薄膜の積層構造において、この「箱型ポテンシャル中の粒子」の問題が成り立っている事が証明されたのは１９７３年、たった２０年前で、それから２０年、半導体量子構造の研究は広く、深く浸透した。この特別講義「半導体量子構造の光物性」では、半導体量子井戸、超格子の光物性から解説を始め、量子細線、量子点と低次元化していく半導体量子構造の光物性を縦糸にし、量子構造の研究の進展と軌を一にして急速に発展してきたフェムト秒・ピコ秒の超高速レーザー分光を横糸にして、半導体量子構造の光物性の現在までの発展を解説する。

目次

[1] 量子井戸の光物性
1.1 半導体ヘテロ接合と量子井戸
1.2 バンド間遷移
1.3 ２次元励起子
1.4 格子振動

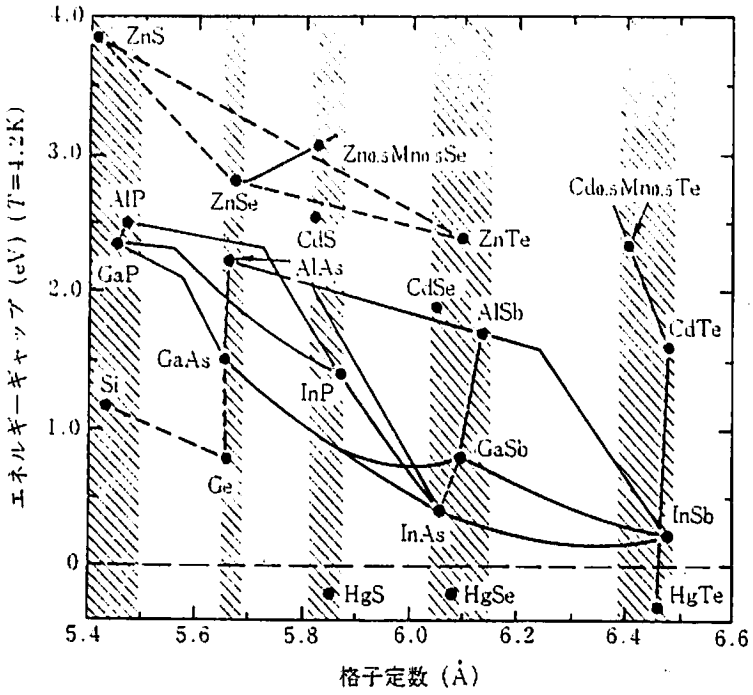
[2] 超高速レーザー時間分解分光法
2.1 モード同期と超高速レーザー
2.2 ナノ、ピコ秒までの時間分解分光法とフェムト秒領域での非線形分光の必要性
2.3 吸収の時間分解分光――飽和分光法
2.4 発光の時間分解分光――光混合分光法
2.5 コヒーレント過渡分光法――フォトンエコー

[3] 超高速レーザー時間分解分光法の量子井戸への応用
3.1 電子・正孔系のバンド内緩和
3.2 励起子系の緩和
3.3 格子振動の緩和
3.4 電子・正孔・励起子間の散乱過程

3.5 スピンの緩和
3.6 タイプII型量子井戸
3.7 励起子のコヒーレント現象
3.8 シュタルク効果と光学的シュタルク効果
3.9 空間分解分光法とのドッキング

[4] 量子細線、量子点の光物性
4.1 低次化への期待と現状——様々なアプローチ
4.2 超高速レーザー時間分解分光法の応用

半導体 ヘテロ構造（接合）



閃亜鉛鉱（zinc blende）型およびダイアモンド型の結晶構造を持つ半導体の格子定数とエネルギーギャップ(4.2K) との関連。

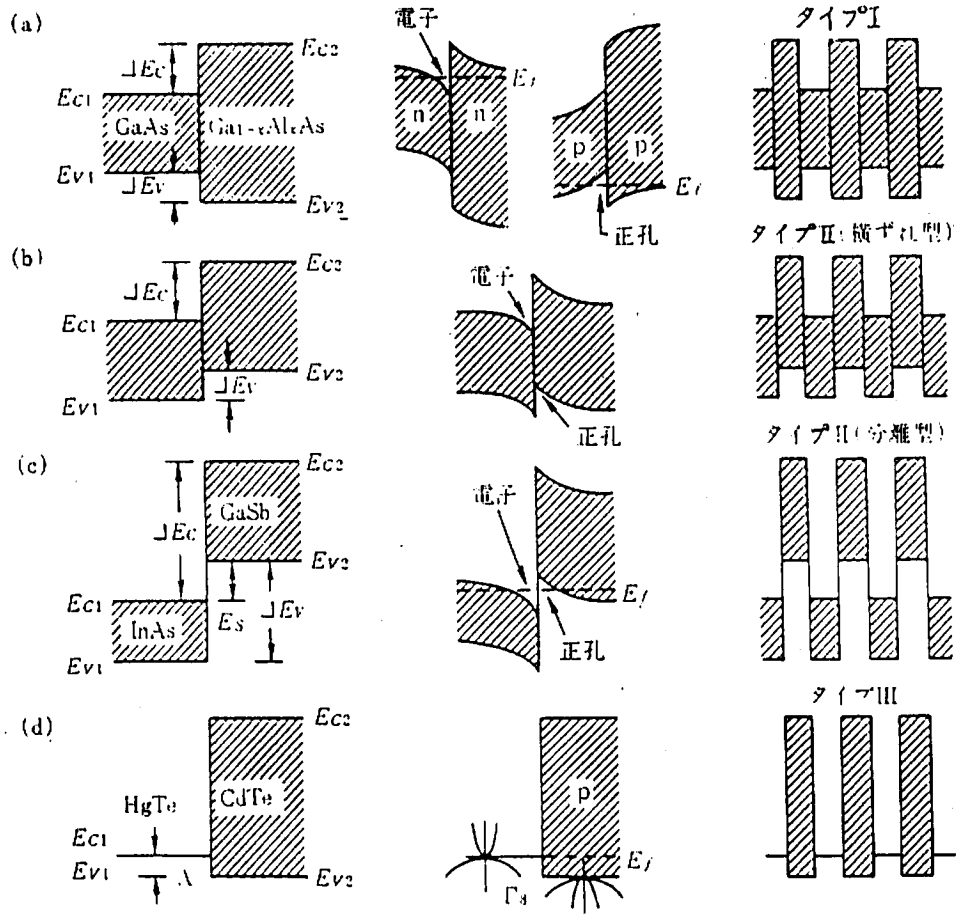
エピタクシー

MBE [1]

MOCVD [2]

1. Molecular Beam Epitaxy

2. Metalorganic Chemical Vapor Deposition



type I

staggered type II

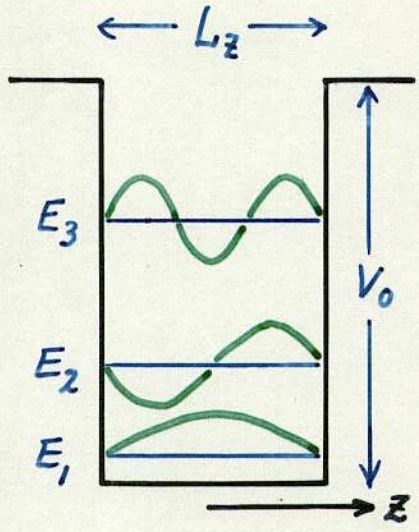
misaligned type II

type III

ヘテロ界面における4つのタイプのバンド構造の不連続性。
斜線の部分はエネルギーギャップを示し，左側の図は伝導帯および価電子帯に見られる不連続性を，中央にはバンドベンディングと電子あるいは正孔の束縛状況を，右の図では超格子のポテンシャルを示す。

復習1.

単一井戸の電子状態



無限に深い井戸中の
電子のSchrödinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi}{dz^2} = E\psi \qquad : |z| < \frac{L_z}{2}$$

境界条件 $\psi = 0$ $: z = \pm\frac{L_z}{2}$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\pi n}{L_z}\right)^2 \qquad : n = 1, 2, 3 \cdots$$

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}}\sin\left(\frac{n\pi z}{L_z} + \frac{n\pi}{2}\right) \qquad : n = 1, 2, 3 \cdots$$

井戸に垂直方向には，電子は自由電子的にふるまうので，電子の全エネルギーは

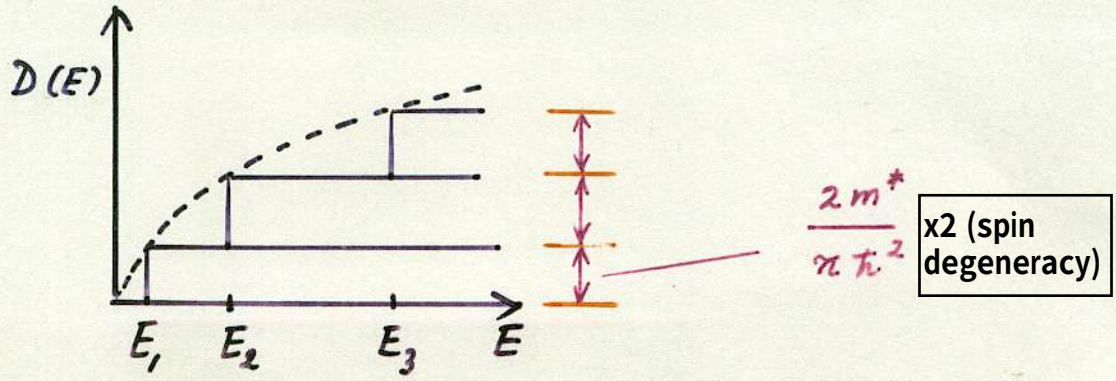
$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2)$$

となる

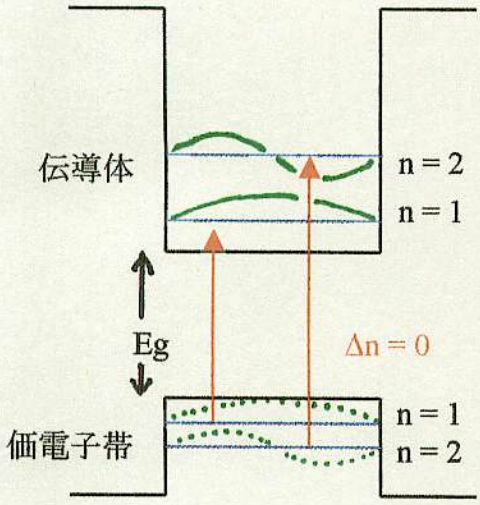
準位が離散的になって量子効果が顕著になるのは，

$$L_z \lesssim \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} \equiv \lambda \quad (\text{ド・ブロイ波長})$$

二次元自由電子の状態密度はエネルギーに依らないので階段状になる．



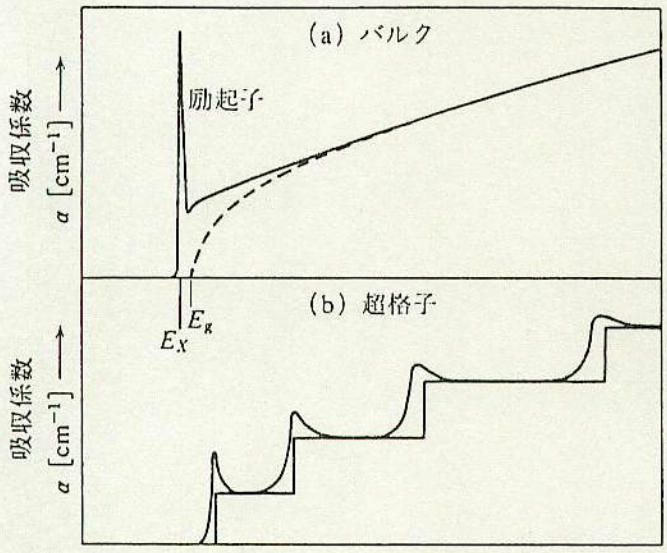
半導体量子井戸



電子の量子準位　$E_n^e = \dfrac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(\dfrac{\pi n}{L_Z}\right)^2$

正孔の量子準位 $E_n^h = \dfrac{\hbar^2}{2m_h^*}\left(\dfrac{\pi n}{L_Z}\right)^2$

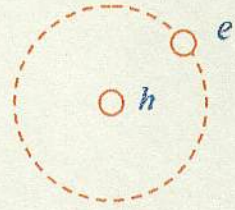
$\Delta n \neq 0$ の光遷移は波動関数が直交するので禁止となり、$\Delta n = 0$ のみが許容となる.



$$E_g + E_n^e + E_n^h = E_g + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)\left(\frac{\pi n}{L_Z}\right)^2$$

・実際には価電子帯の縮退がとけ重い正孔，軽い正孔に分裂するのでより複雑となる.

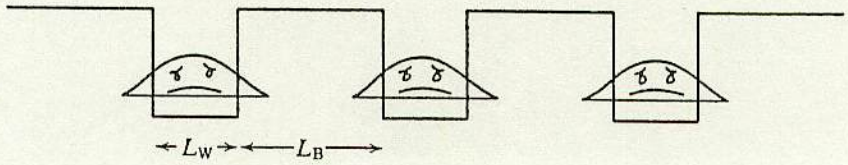
・励起子効果



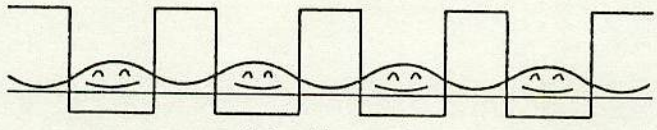
バルク半導体((a)図)と超格子((b)図)における励起子効果

多重量子井戸

◦トンネル効果 ⟶ サブバンドの形成



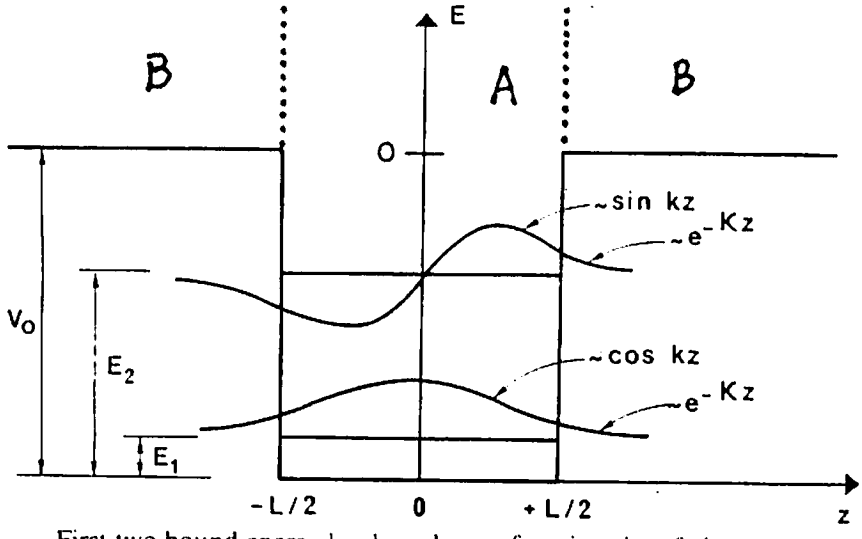
(1) ($L_W \ll L_B$)



(2) ($L_W \sim L_B$)

井戸の厚さ L_W と障壁の厚さ L_B に依存した超格子系電子状態の特徴
(1) 単一井戸の特徴をもち，電子が井戸付近に局在
(2) ミニバンドが形成され，電子が結晶内を伝播

半導体量子井戸



First two bound energy levels and wave functions in a finite quantum well.

有限井戸

有効質量近似

(m_A^* , m_B^*)

ポテンシャルの

電子の波動函数 (反転対称性 ⟶ odd or even)

$$\psi_n(z) = A\cos kz \quad : \quad |z| < \frac{L}{2}$$

$$= B\exp\left[-\kappa\left(z-\frac{L}{2}\right)\right] \quad : \quad z > \frac{L}{2}$$

$$= B\exp\left[\kappa\left(z+\frac{L}{2}\right)\right] \quad : \quad z < -\frac{L}{2}$$

又は

$$\psi_n(z) = A\sin kz \quad : \quad |z| < \frac{L}{2}$$

$$= B\exp\left[-\kappa\left(z-\frac{L}{2}\right)\right] \quad : \quad z > \frac{L}{2}$$

$$= B\exp\left[\kappa\left(z+\frac{L}{2}\right)\right] \quad : \quad z < -\frac{L}{2}$$

ここで

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A^*} - V_0 \quad , \quad E_n = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m_B^*} \quad , \quad -V_0 < E < 0$$

$z = \pm \frac{L}{2}$ における連続条件

$$A \cos(kL/2) = B$$
$$A(k/m_A^*) \sin(kL/2) = \kappa B/m_B^*$$

から

$$(k/m_A^*) \tan(kL/2) = \kappa/m_B^*$$

同様に

$$(k/m_A^*) \operatorname{cotan}(kL/2) = -\kappa/m_B^*$$

⟶ 数値的に解く

解析的に解けるのは無限井戸の場合だけ

正孔(ホール)の場合のエネルギー量子化

価電子帯の縮重

Luttinger Hamiltonian

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2\right)k^2 - 2\gamma_2\left(k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2\right)\right.$$
$$\left. - 4\gamma_3 (k_x k_y + k_y k_x)\{(J_x J_y + J_y J_x) + \cdots\}\right]$$

$z \parallel [100]$

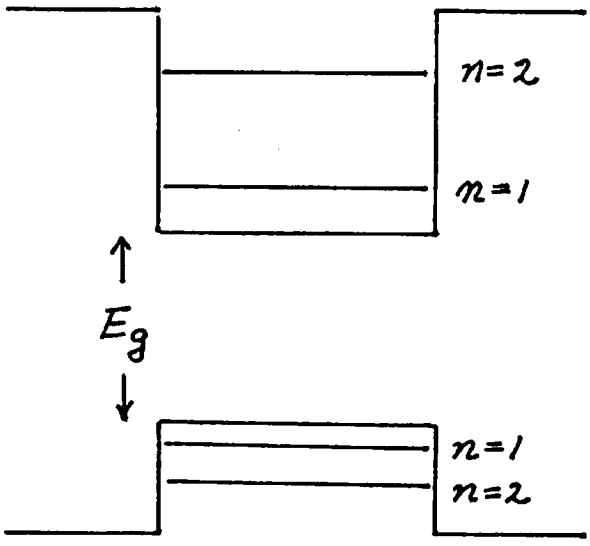
$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0}(\gamma_1 - 2\gamma_2) \quad : J_z = \pm\frac{3}{2}$$

$$\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0}(\gamma_1 + 2\gamma_2) \quad : J_z = \pm\frac{1}{2}$$

heavy hole mass $= m_0/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$

(light) $+$

半導体量子井戸中の光学遷移



infinite well model

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}(k_x^2+k_y^2)$$

$$E_h = \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h^*}(k_x^2+k_y^2)$$

電子，正孔（ホール）の波動函数　　ブロッホ函数

$$\Psi_e(\vec{r}) = \varphi_{e n_e}(\vec{r})\exp[i(k_x x + k_y y)]\,\varphi_c(\vec{r})$$

$$\Psi_h(\vec{r}) = \varphi_{h n_h}(\vec{r})\exp[i(k_x x + k_y y)]\,\varphi_v(\vec{r})$$

光学遷移の確率

$$\propto (\varphi_c(\vec{r})|\vec{\nabla}|\varphi_v(\vec{r}))\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dz\,\varphi_{e n_e}^*(z)\varphi_{h n_h}(z)}_{\parallel}$$

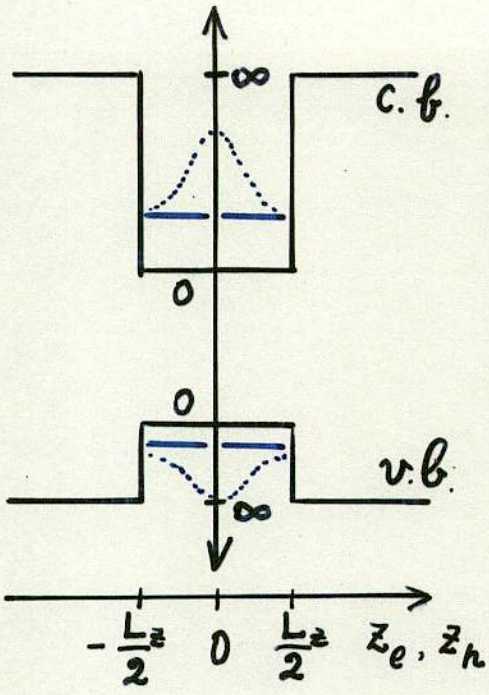
$$0 \qquad (n_e \neq n_h)$$

$n_e \longleftrightarrow n_h$　同じ量子数の光学遷移のみ許される．

光吸収は

$$E = E_e + E_h = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu}(k_x^2+k_y^2)$$

のエネルギーでおこる．　$(1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*)$



Infinite Well Model

$$|\Phi_{1S}\rangle = N_{1S}\cos\left(\frac{\pi}{L_z}z_e\right)\cos\left(\frac{\pi}{L_z}z_h\right)\cdot\phi_{1S}(x,y,z_e-z_h)\frac{1}{\sqrt{S}}e^{i(K_xX+K_YY)}$$

(trial function)

where

$$\phi_{1S}(x,y,z_e-z_h) = \exp\left\{-\left[\alpha^2(x^2+y^2)+\beta^2(z_e-z_h)^2\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

variational calculation → α, β

Oscillator Strength

$$f_{1S} = \frac{L_z N_{1S}^2}{2 m_0 \hbar\omega}|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$$

$L_z \to 0$: $$f_{1S} \to \frac{4(\alpha^{2d})^2}{\pi m_0 \hbar\omega L_z}|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$$

Shinada & Sugano: JPSJ 21 1936 (66) と一致する

$$= \frac{2\times 8}{\pi m_0 \hbar\omega L_z a_B^2}|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$$

$\because \alpha^{2d} = 2/a_B$

$L_z \to \infty$: $$f_{1S} \to \frac{4(\alpha^{3d})^3}{3\pi m_0 \hbar\omega}|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$$

Elliott : PR 108 1384 (57)
本当の bulk の場合はこの表式の 3/2 倍になる.

$$= \frac{4}{3\pi m_0 \hbar\omega a_B^3}|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$$

$\because \alpha^{3d} = 1/a_B$

Table I.*

	2-dimension (per unit layer)	3-dimension
Allowed transition	$f_n=\frac{2}{\pi m_0 a^2 h\nu}(n+\frac{1}{2})^{-3}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2 \quad n=0, 1, 2, \cdots$ $K_{qc}=\frac{4\kappa}{m_0^2 c\eta' a\nu}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2$ $K=K_0\frac{e^{\pi\alpha}}{\cosh\pi\alpha}$ $K_0=\frac{2\kappa}{m_0^2 c\eta' a\nu}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2$	$f_n=\frac{2}{\pi m_0 a^3 h\nu}n^{-3}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2 \quad n=1, 2, 3, \cdots$ $K_{qc}=\frac{4\kappa}{m_0^2 c\eta' a^2\nu}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2$ $K=K_0\,\pi\alpha\frac{e^{\pi\alpha}}{\sinh\pi\alpha}$ $K_0=\frac{2}{\pi m_0^2 c\eta' a^2\nu}\left[\frac{h(\nu-\nu_g)}{Ry}\right]^{1/2}\lvert\langle c\rvert\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{p}\rvert v\rangle\rvert^2$

＊Shinada & Sugano: JPSJ 21 1936 (66)

＜quasi-continuum, continuum の状態の吸収係数＞　これらの状態の層面内の相対運動はひろがっていて、井戸厚 L_z に比して充分大きいとみなして良い。即ち二次元状態が良い近似になっている。

$|\langle c|\varepsilon\cdot p|v\rangle|^2$ の L_z 依存性を無視すると

$$K_{qc},\ K \propto \frac{1}{L_z}$$

（適用範囲　$L_z \leq a_B$ ）

バンド間遷移と励起子

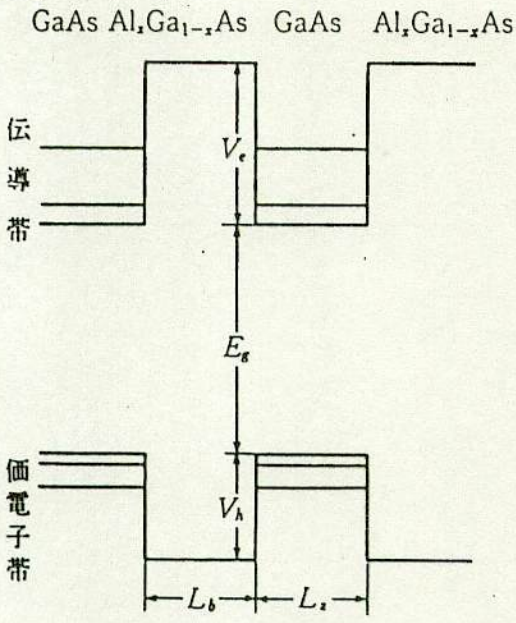


図3.1 半導体超格子GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$のポテンシャル形状

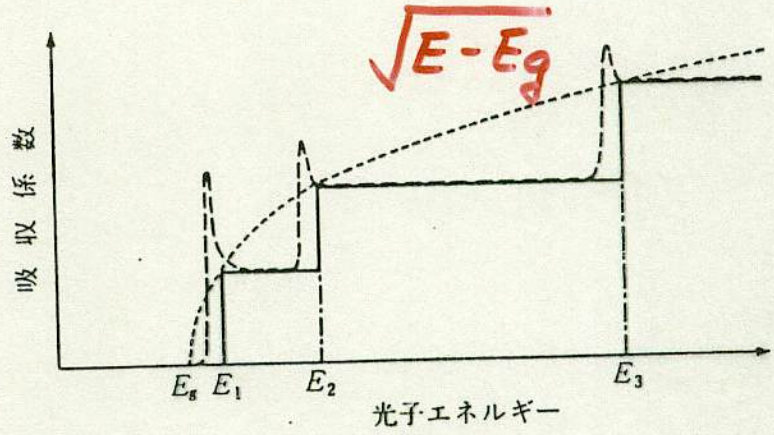


図3.2 半導体単一量子井戸の光吸収スペクトルにみられる量子サイズ効果(実線)と励起子効果(破線)。点線は$\sqrt{E-E_g}$の依存性を示す。

現実の $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$

① 価電子帯の縮退がとけ，重い正孔，軽い正孔に分裂

② 励起子効果（凝2次元励起子）

③ 井戸間の結合 → 超格子

・
・
・

凝2次元励起子

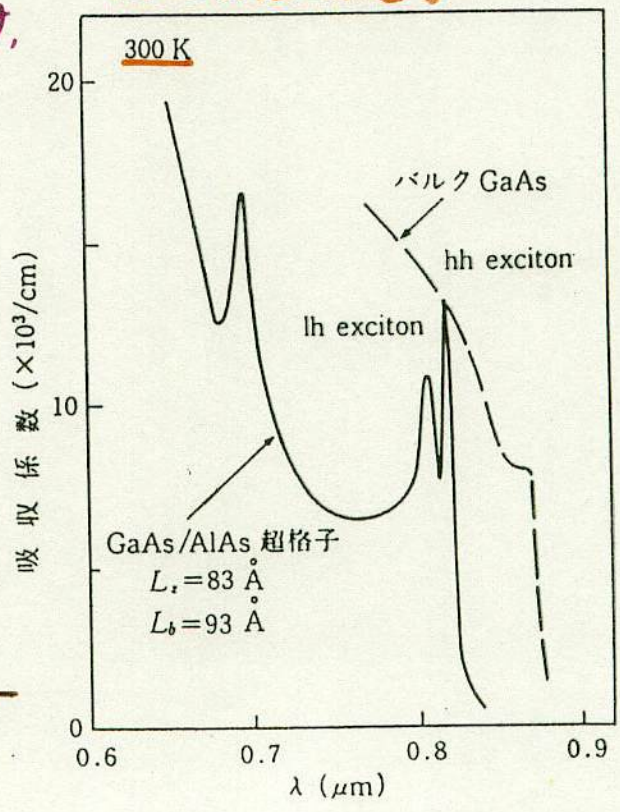
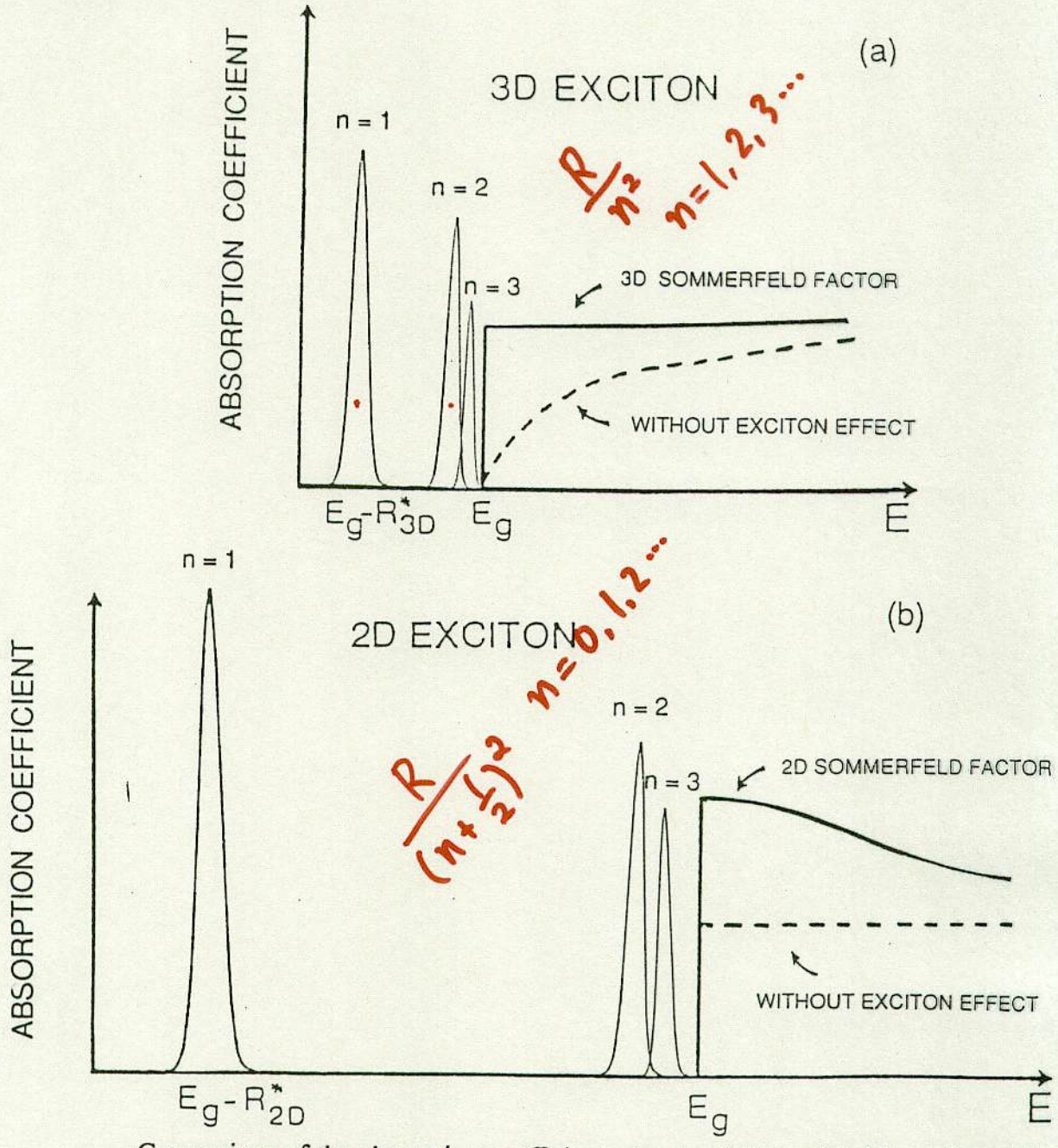


図3.3 GaAs/AlAs超格子(L_z=83Å, L_b=93Å)とバルクGaAsの室温における光吸収スペクトルの比較[2)]

励起子効果



Comparison of the absorption coefficients due to (a) 3D or (b) 2D excitons. The characteristic energy is ≈4 times larger for 2D excitons. Oscillator strengths are increased ($\sim a_B^{-3}$ in 3D, a_B^{-2} in 2D). For continuum states, the absorption coefficient is increased over the excitonless value (----) by the Sommerfeld factor, determined by the continuum wave functions of the hydrogen atom, which represents the effect of electron–hole correlation in unbound states.

3D → 2D の特徴

① 束縛エネルギーの増大 （4倍になる）

② 振動子強度の増大

③ 波動函数の広がりの減少

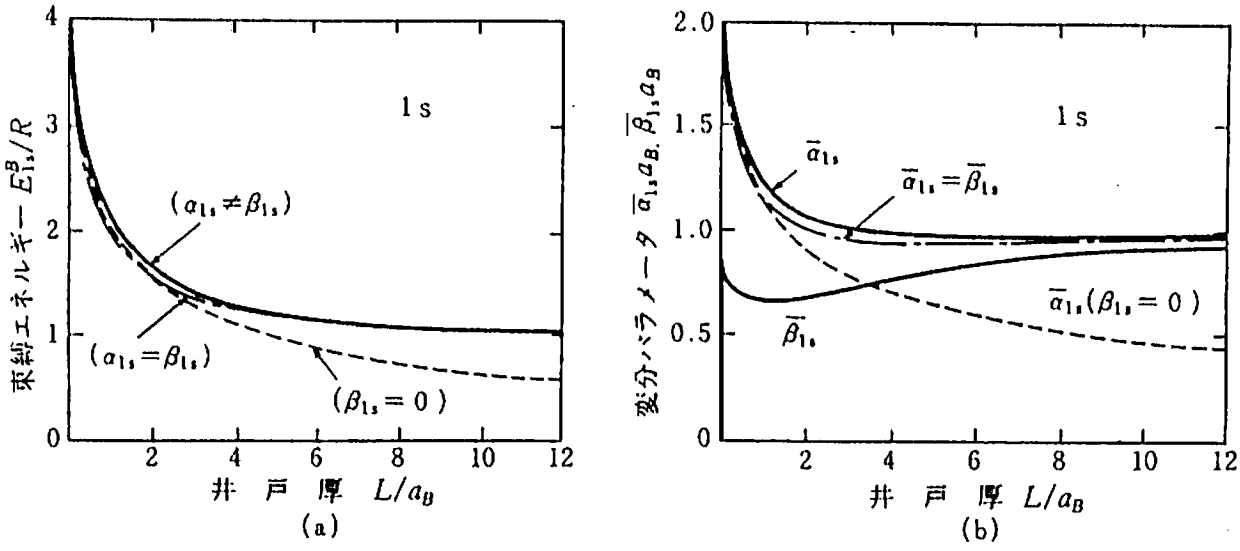


図3.4 (a) 1s 励起子の束縛エネルギー
(b) 変分法により決定されたパラメータ，$\bar{\alpha}_{1s}a_B$および$\bar{\beta}_{1s}a_B$を井戸厚の関数として示す。破線は$\beta_{1s}=0$の条件下，1点鎖線は$\alpha_{1s}=\beta_{1s}$の条件下で求められた値である[5]。

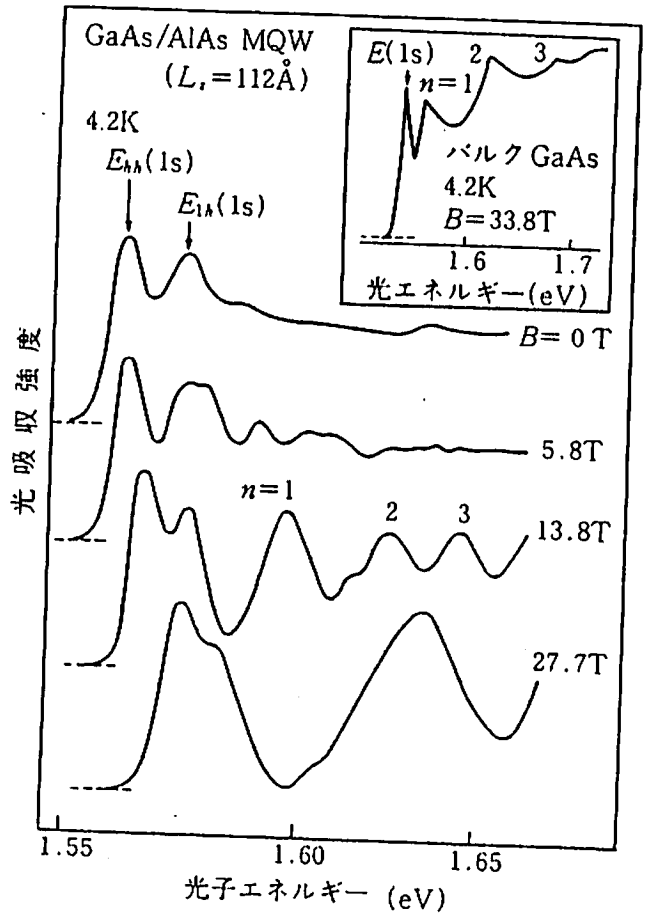


図3.5 GaAs/AlAs超格子(L_z=112Å, L_b=64Å)の磁気吸収スペクトル
(挿入図はバルクGaAsのB=33.8Tでの光吸収スペクトル)[7]

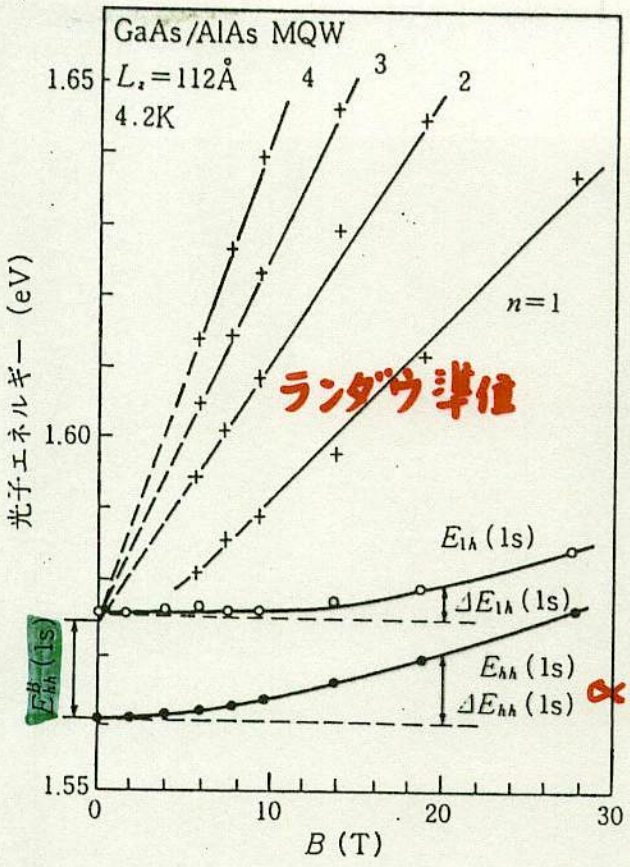


図3.6　磁気吸収スペクトル中の吸収ピークのエネルギーの磁場依存性[7]。

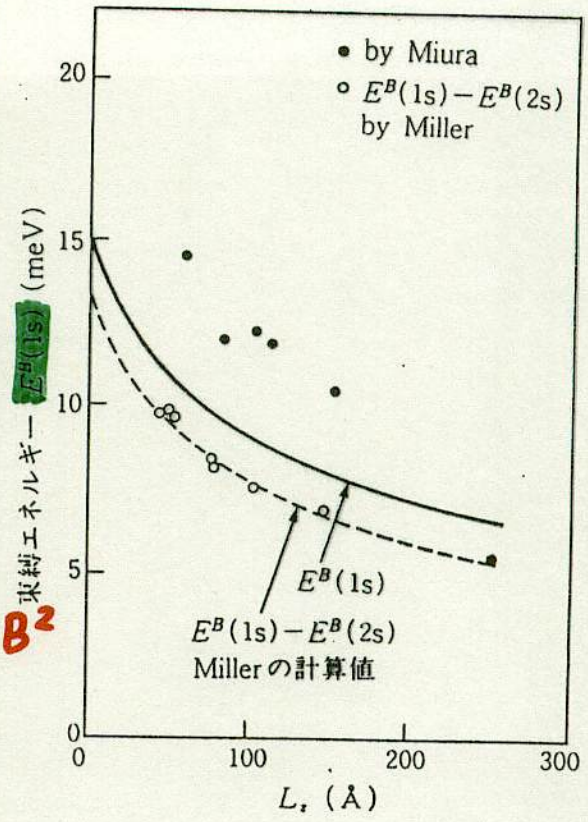


図3.7　1s hh励起子の束縛エネルギーE^B_{hh}(1s)と井戸厚の関係[8),9)]

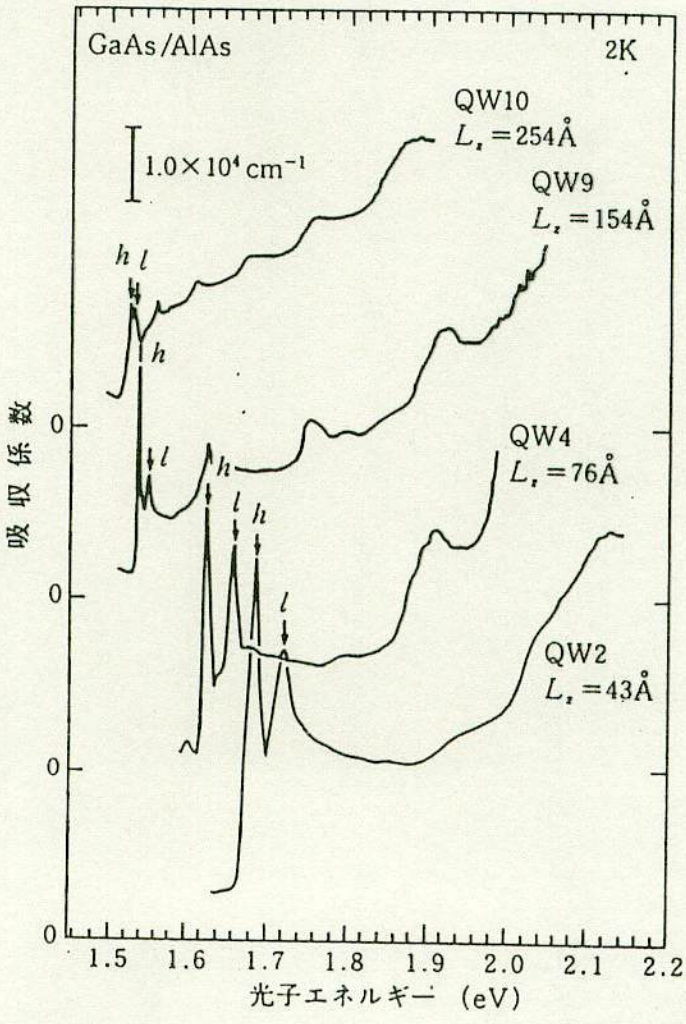


図3.8　井戸厚の異なるGaAs/AlAs超格子系の吸収スペクトル(2K)。L_zは井戸厚を表す。

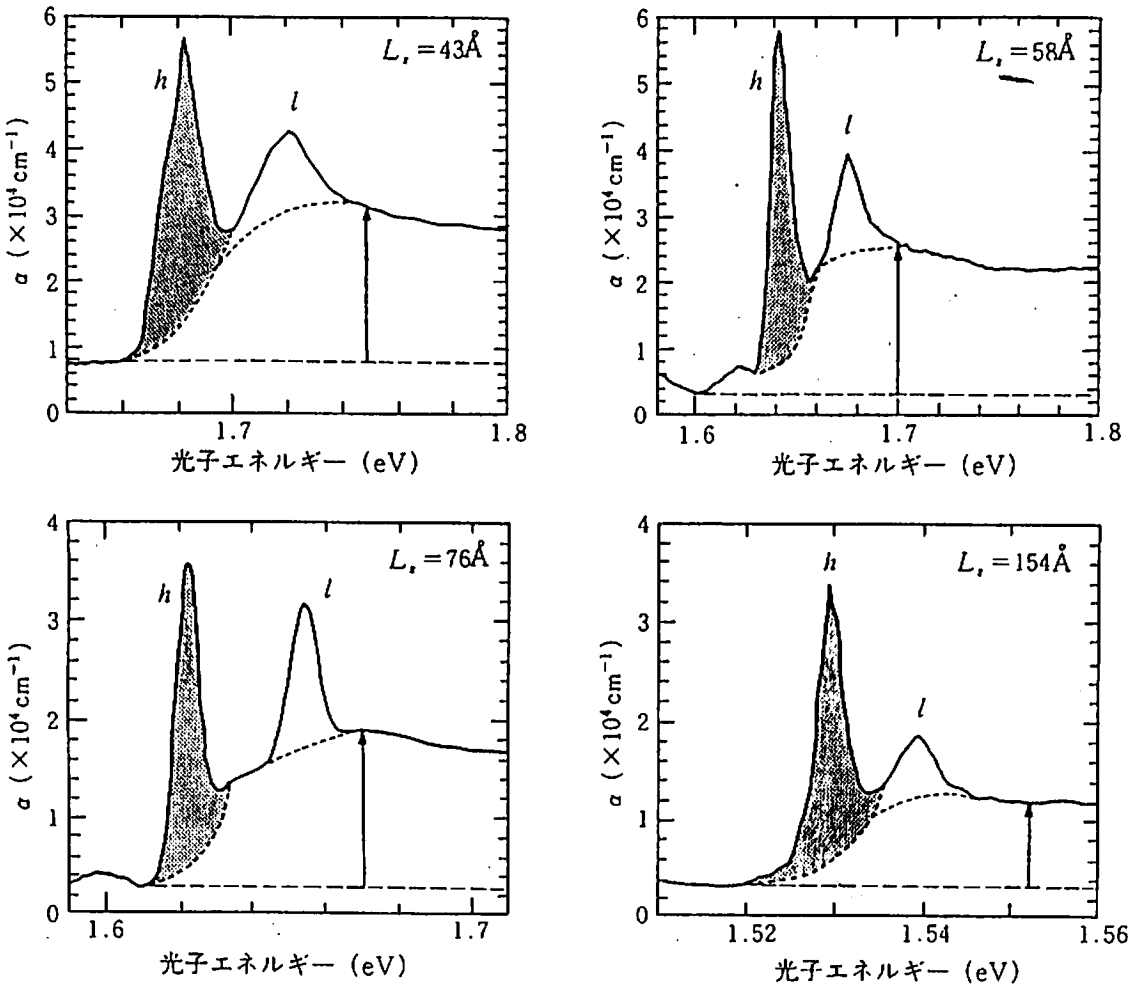


図3.9 GaAs/AlAs超格子の吸収スペクトル
L_zは井戸厚を表す。アミカケ部分は重い正孔1s型励起子による吸収部分，矢印は連続吸収帯の吸収係数で重い正孔(h)および軽い正孔(l)の寄与を含む[10]。

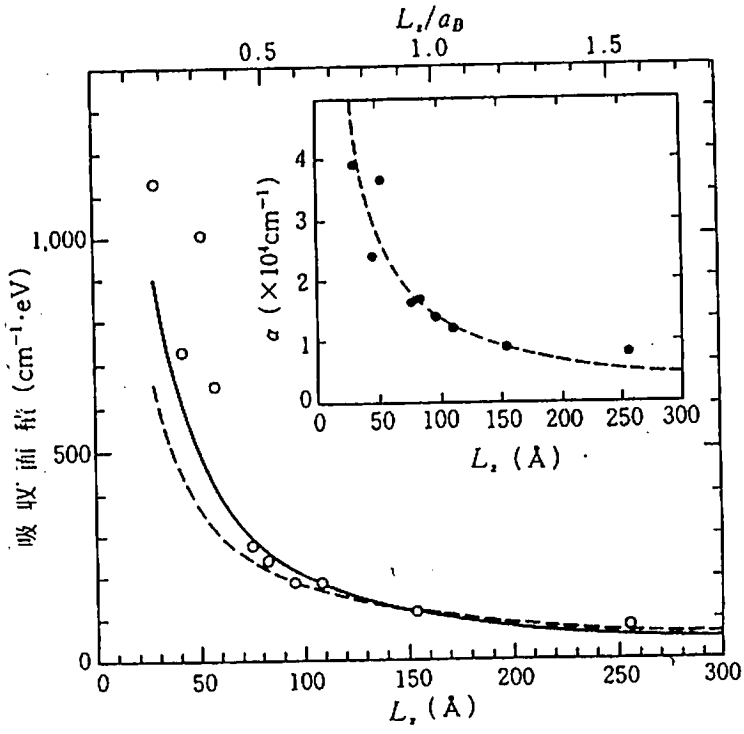
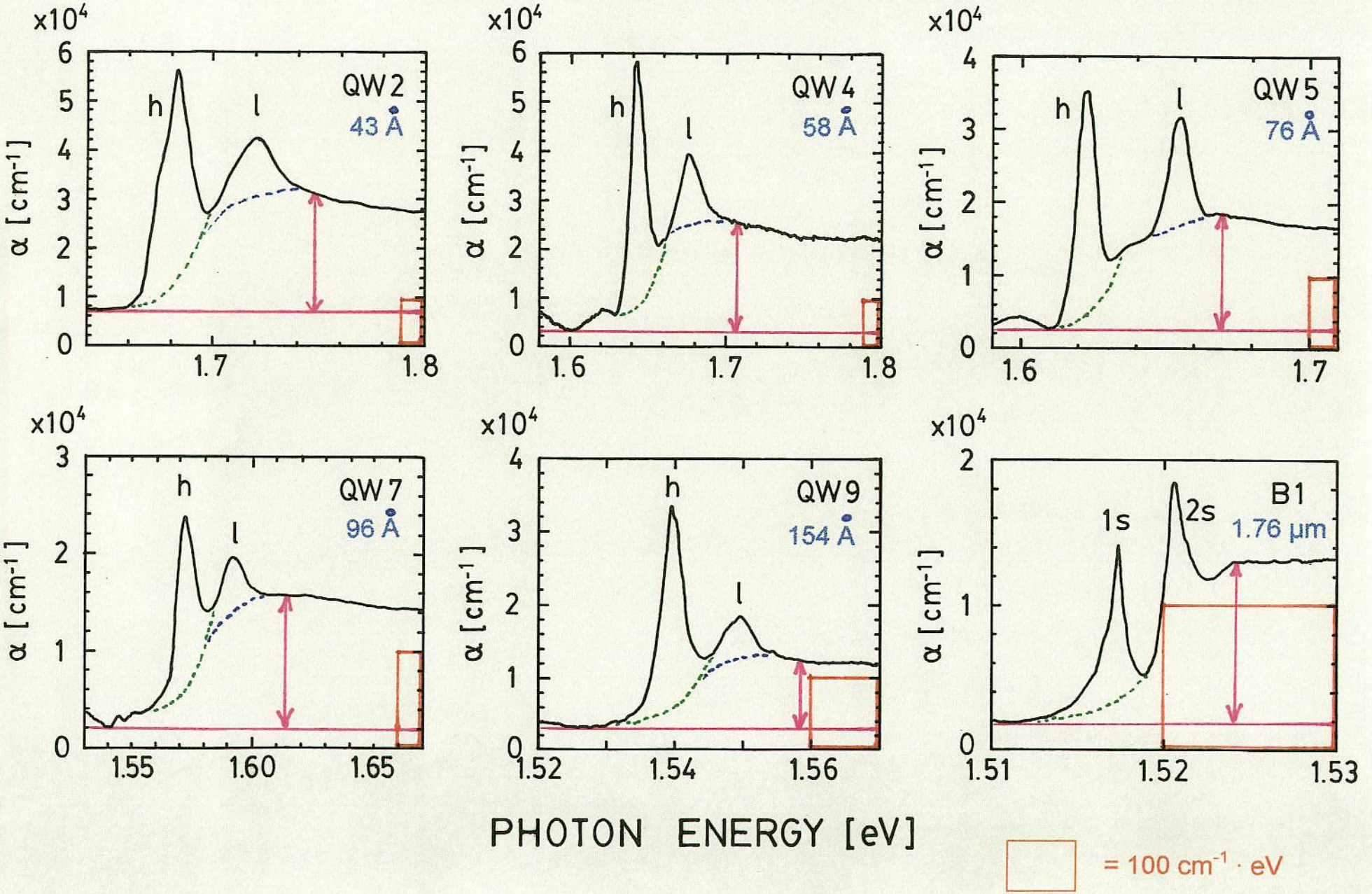


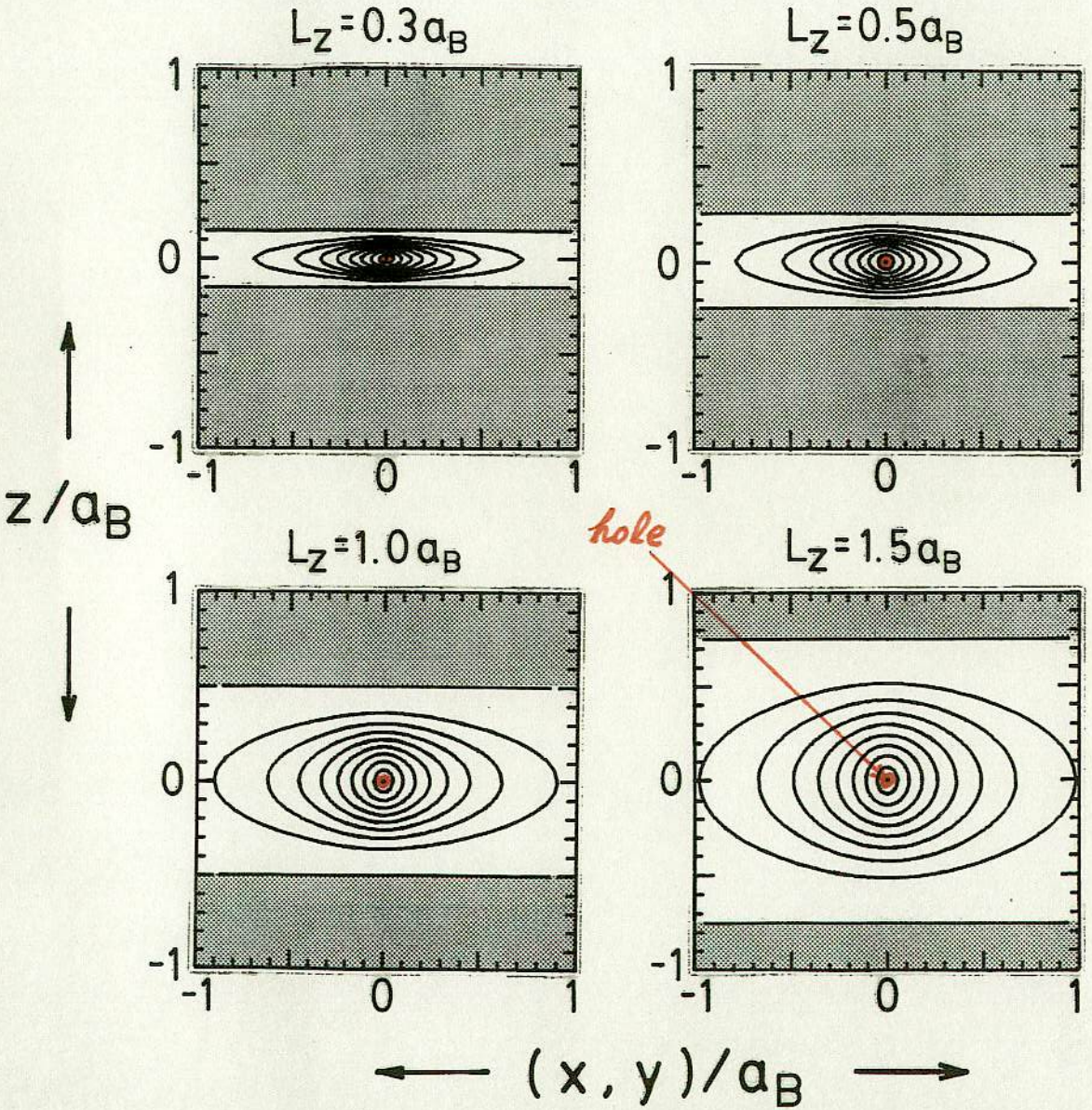
図3.10 重い正孔1s型励起子による吸収面積の井戸幅L_z依存性。
○印は実験値，実線は計算値，破線は$1/L_z$のプロット。
挿入図は連続吸収帯の吸収係数。●印は実験値，破線は$1/L_z$のプロット[10]。

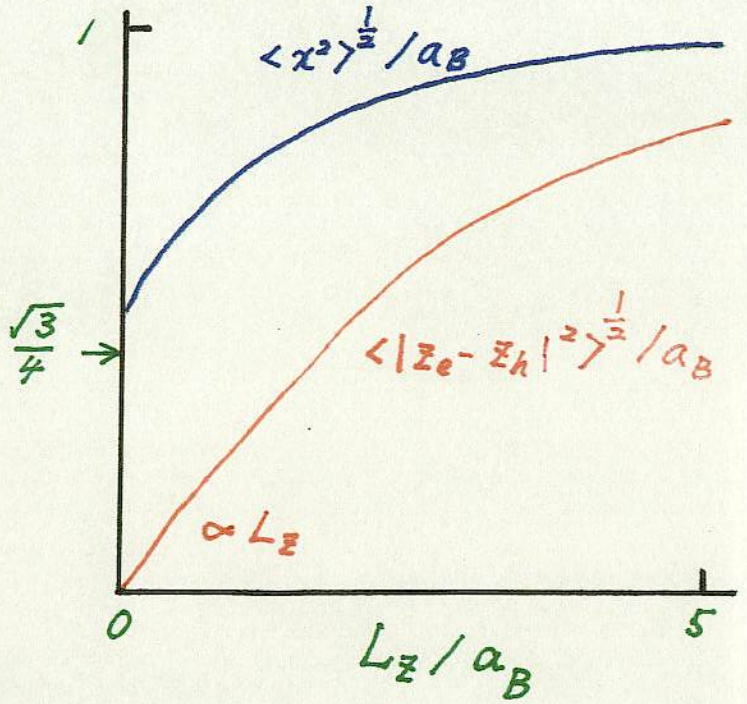
2K, W lamp, R666 photomul., resolution = 1.65 Å or 0.56 Å

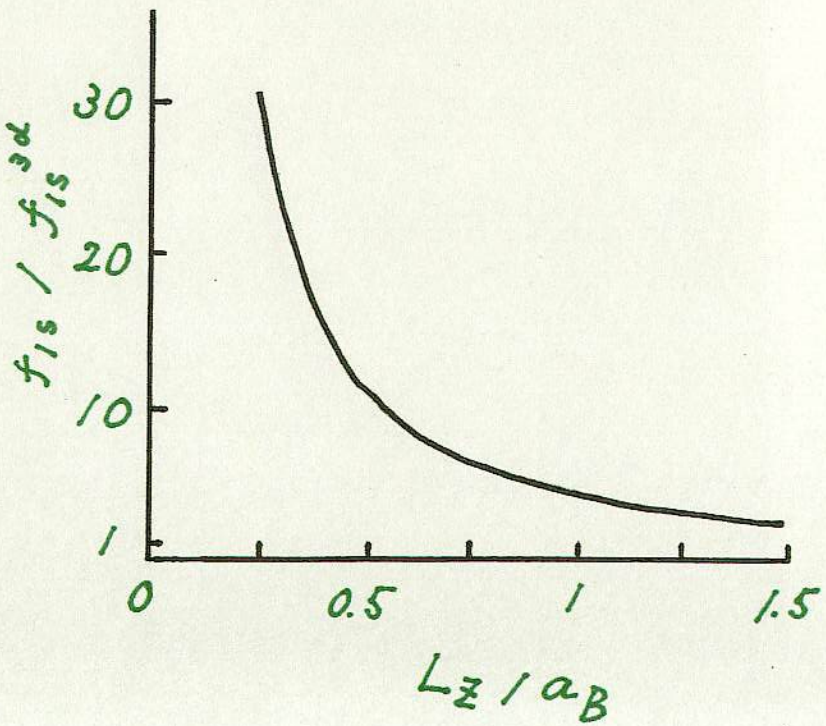


量子井戸中の励起子（ ＝ 一次元井戸中の水素原子）

変分法による計算（電子分布）

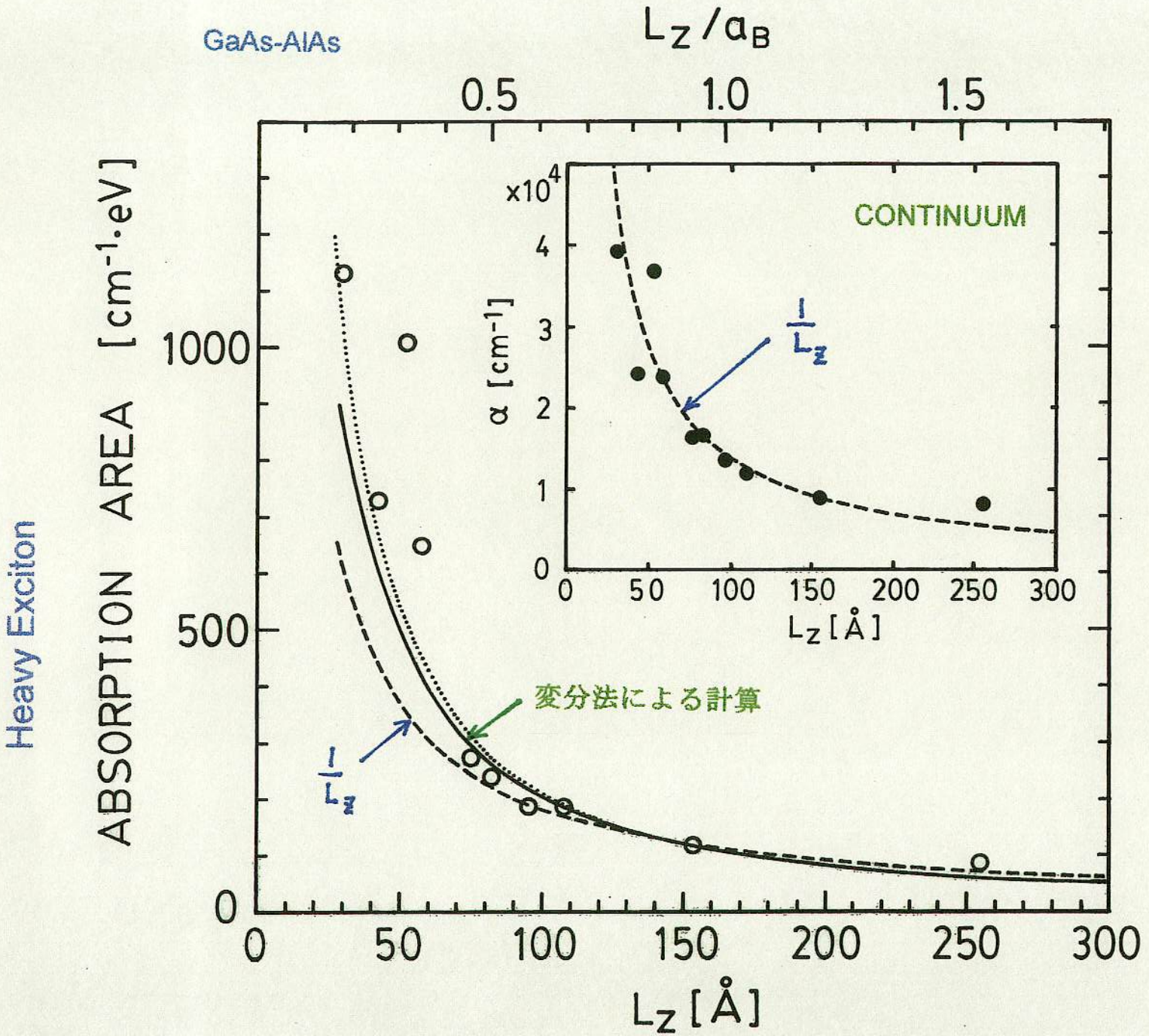


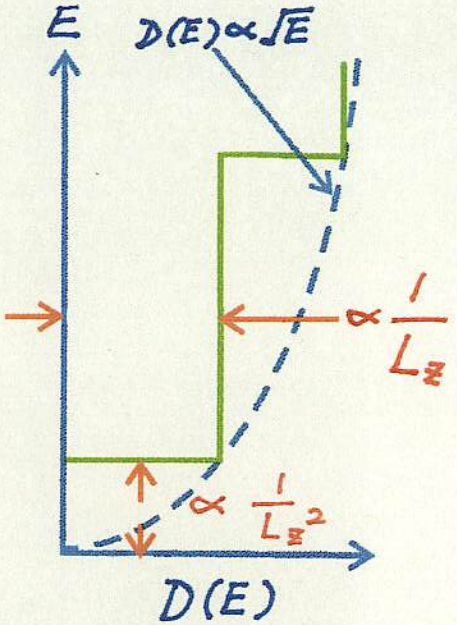


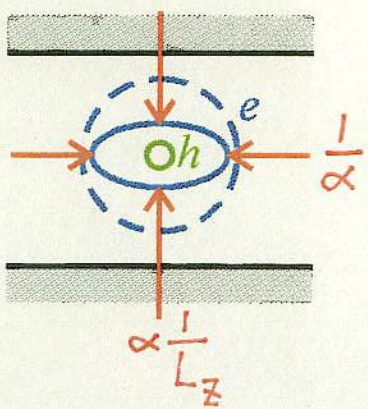


$a_B \cong 136\,\text{Å}$ (GaAs)

二次元的収縮

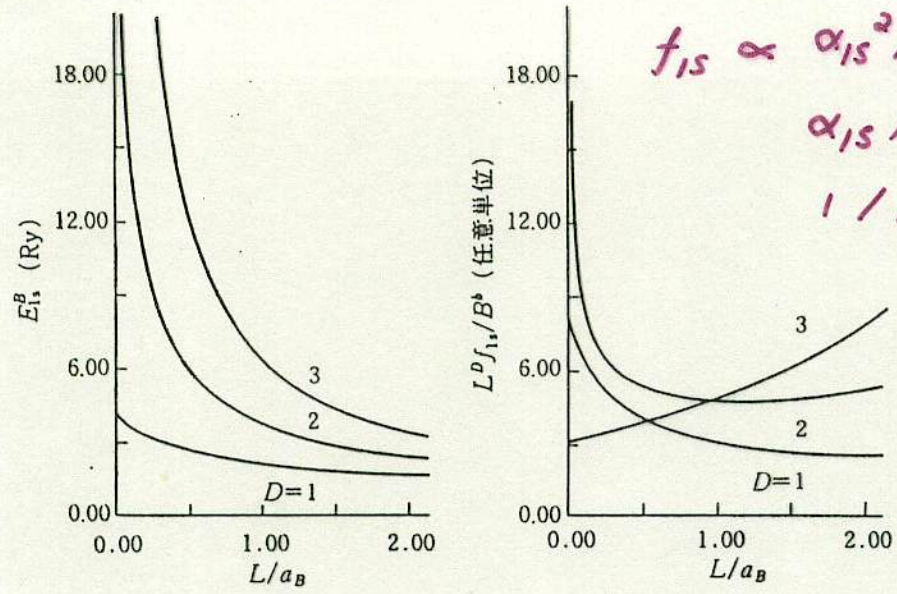






二次元的収縮

$a_B \propto \frac{1}{\mu}$

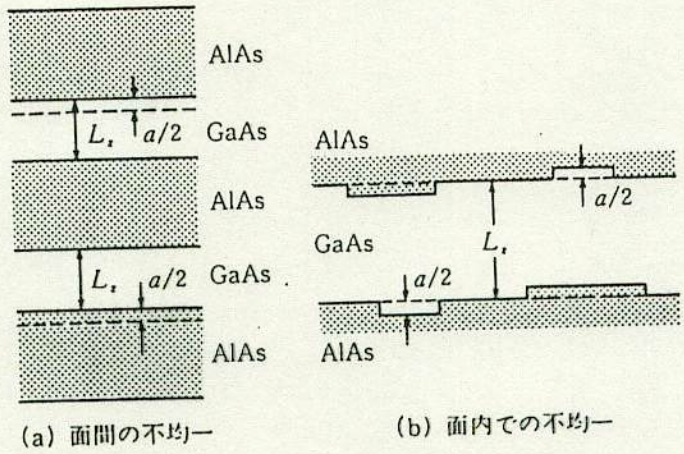


$f_{1S} \propto \alpha_{1S}^2/L$: D=1

α_{1S}/L^2 : D=2

$1/L^3$: D=3

図3.11 多次元量子井戸での束縛エネルギーE_{1s}^Bおよび振動子強度f_{1s}の井戸のサイズL依存性。Dは量子井戸の次元を示す[13]。



$a/2 = 0.28\,nm$

図3.12 GaAs-AlAs量子井戸におけるヘテロ界面の不均一の模式図

$\delta\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\right]$

$= \frac{\pi^2\hbar^2}{\mu}\left(\frac{\delta L}{L^3}\right)$

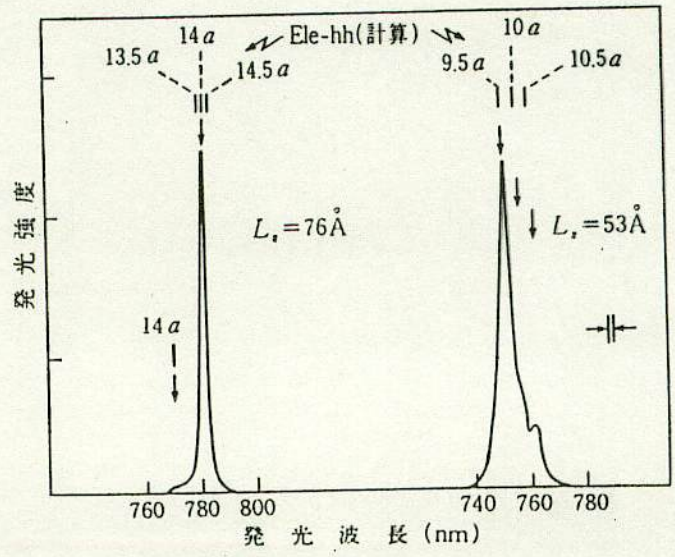


図3.13 GaAs/AlAs超格子（L_z/L_b=53/50Å, 76/76Å）の77Kにおける発光スペクトル[17]。

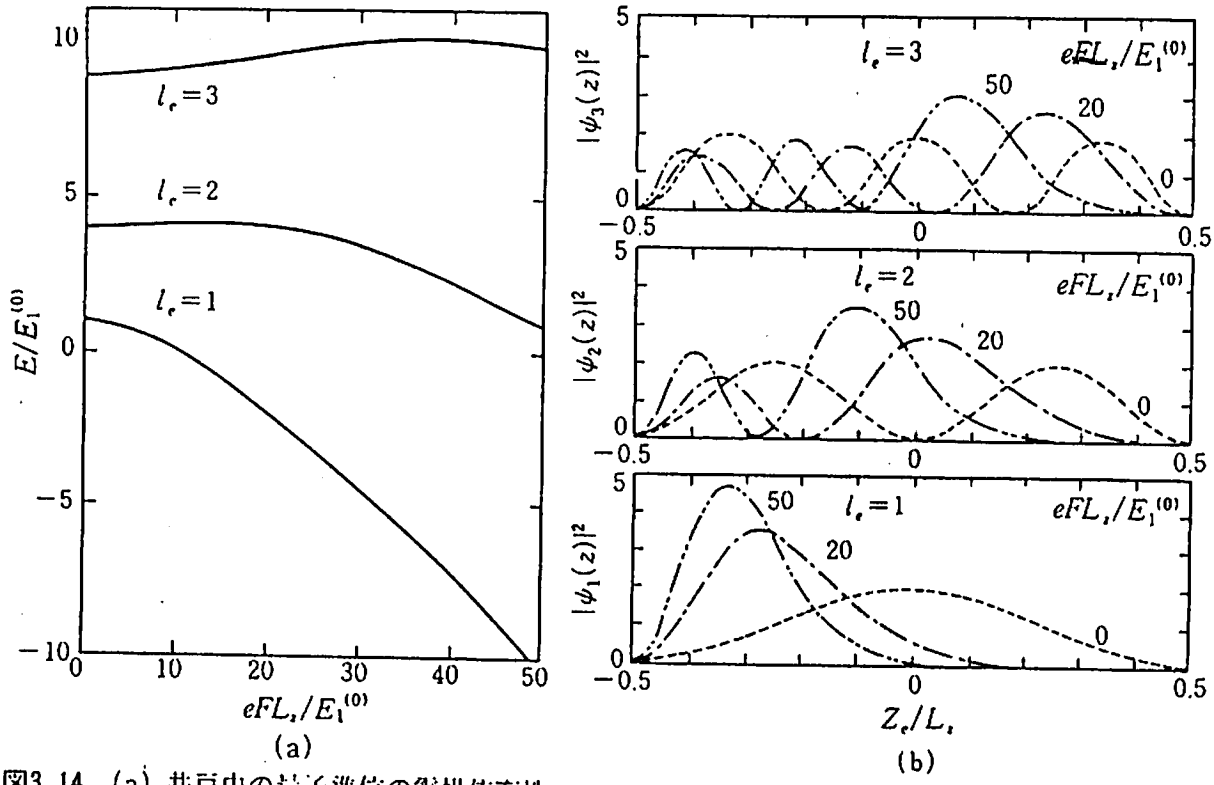


図3.14 (a) 井戸中の量子準位の電場依存性
量子準位のエネルギー，電場は，電場0のときの最低量子準位のエネルギー$E_1^{(0)}$で規格化されている。量子準位は低エネルギーから順番に$l_e=1,2,3$とされる。
(b) 電場引加下での井戸中の固有関数の振幅の2乗。[22] 0, 20, 50は規格化された電場を表す。

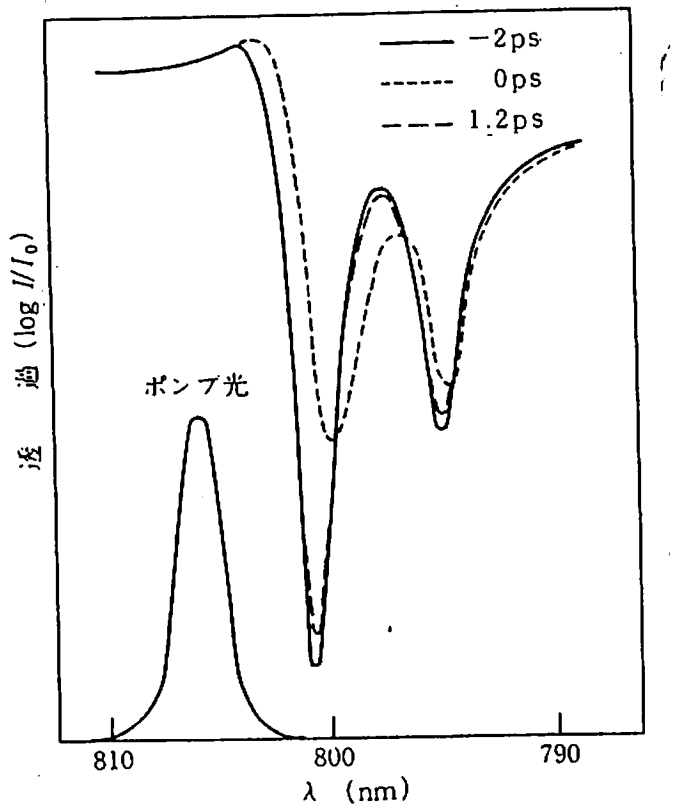


図3.15 GaAs/AlGaAs多重量子井戸(井戸層，バリア層とも100Å厚)の時間分解透過スペクトル
実線，点線，破線はポンプ光による励起から，それぞれ，−2ps, 0ps, 1.2ps時間経過した時点での透過スペクトルを示す。下部にポンプ光のスペクトルを示す。試料の温度は15K[31]。