

学 位 論 文 題 名

Study of confined electronic structures  
and resonant profiles of nonlinear-optical  
phenomena in ZnSe-based quantum wells

(ZnSe 系量子井戸の量子閉じ込め電子構造と共鳴非線形光学特性)

学位論文内容の要旨

ZnSe/ZnS 超格子 (または量子井戸) は、代表的な II-VI 族半導体超格子であり青色発光素子への応用が期待されている物質である。最近の結晶作成技術の発達により、高品質な半導体超格子が作成されるようになった。しかしながら、GaAs/AlGaAs の様な III-V 族半導体超格子と比べて、量子閉じ込め効果の大きさを決定するバンド不連続の大きさや量子閉じ込め効果に起因する励起子束縛エネルギーの変化等、その量子閉じ込め電子状態については未解明な点が多い。

ZnSe/ZnS 超格子のバンド不連続に関しては、理論的、実験的研究がなされ、様々な値が報告されている。理論的研究によると、伝導帯のバンドオフセットについて、 $230\text{ meV} \sim -30\text{ meV}$  の広い範囲にわたる予測がなされている。実験的研究からは、 $\sim 70\text{ meV}$  の値が報告されているが、励起子束縛エネルギーの変化が考慮されていないなど、その導出に問題があると思われる。

次に、励起子束縛エネルギーに関する研究は、主に GaAs/AlGaAs 超格子を対象にして、多くの報告がなされているものの、ZnSe/ZnS 超格子を含め、II-VI 族超格子を対象とした研究は、ほとんどなされていない。また、励起子束縛エネルギーは、実験的には一般に、 $1S-2S$  (または  $2P$ ) 励起子遷移エネルギーの差から見積られるが、GaAs/AlGaAs 超格子の場合、バルク GaAs の励起子束縛エネルギーがおよそ  $4\text{ meV}$  と小さく、観測される  $1S$ 、 $2S$  励起子遷移エネルギーの差も小さいため、一般的に行われている一光子吸収測定では、非常に高品質で均一性の良い試料を用いない限り、 $2S$  励起子を観測することは困難である。ZnSe/ZnS 超格子の場合、バルク ZnSe の励起子束縛エネルギーが  $20\text{ meV}$  と

大きいことから、励起子束縛エネルギーの変化も大きく観測も容易であると考えられる。また、励起子の波動関数が収縮することにより、振動子強度が大きくなることから、励起子が関与する非線形光学効果が、Ⅲ－Ⅴ族半導体と比べて非常に大きいことも期待される。一方、この超格子の伝導帯のバンド不連続の大きさは、GaAs系超格子と比べて小さいことが予測されており、電子の閉じ込め効果が弱いことから、励起子束縛エネルギーに大きな変化はみられないことも考えられる。この系の励起子束縛エネルギーの変化を調べることにより、励起子に対する量子閉じ込め効果を明らかにする上で、重要な情報が得られる。

これらの量子閉じ込め電子状態を解明するためには、二光子吸収法が最も優れた実験方法である。なぜならば、励起光の偏光を選ぶことにより、伝導帯と価電子帯の量子数の1だけ異なる量子準位間で作られる1S励起子、及び同じ量子数の量子準位間で作られる2P励起子準位の観測が可能であり、一光子吸収から得られる同じ量子数の量子準位間で作られる1S励起子準位の情報と組み合わせることにより、励起子束縛エネルギーや量子準位のエネルギー間隔など、超格子の電子状態を調べるうえで、重要かつ必要不可欠な情報を直接得ることができるからである。本研究は、これらの測定から得られる多くの励起子準位の知見を基にして、ZnSe/ZnS超格子の量子閉じ込め電子状態を総合的に明らかにすることを目的とする。

試料は、HWE（ホットウォールエピタキシー）法でGaAs（001）基板上にエピ成長させた一周期の層厚の異なる種々のZnSe/ZnS超格子を用いた。用いた試料は井戸層となるZnSeの層厚が30 Å以下であり、バルクZnSeの励起子ボア半径（ $\sim 30 \text{ \AA}$ ）より小さいことから、量子閉じ込め効果が顕著に観測されることが考えられる。励起光源として、QスイッチNd:YAGレーザーの二倍波で励起した自作のTi:サファイアレーザーを使用した。また、試料は液体ヘリウム中（2 K）に置いて測定を行った。

まず、二光子吸収及び一光子吸収の測定の結果を基にして、励起子束縛エネルギーの大きさを見積った。その結果、 $20 \text{ \AA}$ －ZnSe/ $18 \text{ \AA}$ －ZnS〔以下（20/18）と表す。他の試料も同様〕の試料で、ヘビーホール（HH）励起子の束縛エネルギーが、 $38 \pm 2 \text{ meV}$ とバルクZnSe（ $20 \text{ meV}$ ）と比べて大きく増大していることが明らかになった。次に、伝導帯、価電子帯の各量子準位のエネルギーが、クローニツヒ・ペニー（K・P）モデルを用いて説明できると仮定し、また、有効質量を仮定することにより、実験で得られた量子準位間隔を満たすバンド不連続の大き

さを求めた。その結果、この超格子の伝導帯のバンド不連続は  $70 \pm 10 \text{ meV}$ 、価電子帯のバンド不連続はヘビーホール (HH) のバンドで  $880 \pm 10 \text{ meV}$ 、ライトホールのバンドで  $710 \pm 10 \text{ meV}$  であることがわかった。また、このバンド不連続に基づいて、一周期の層厚の異なる種々の試料について HH-1S 励起子準位を K・P モデルを用いて見積った結果と、一光子吸収の測定から得られた結果は、非常によく一致した。このことから、実験から見積ったバンド不連続の値は、ほぼ妥当な値であると考えられる。

励起子束縛エネルギーについては、(30/50) の試料では  $31 \pm 2 \text{ meV}$ 、(14/39) の試料では、 $44 \pm 4 \text{ meV}$  と、層厚が薄くなるにつれて束縛エネルギーが大きく増大していることがわかった。次に、励起子束縛エネルギーの井戸層厚依存性について理論計算を行い、実験値との比較を行った。この励起子束縛エネルギーの理論値は、井戸層 (ZnSe) と障壁層 (ZnS) の誘電率の違い、及び、励起子波動関数の広がり三次元励起子のボーア半径の比から導出される。この理論計算によると、束縛エネルギーの最大値は  $\sim 35 \text{ meV}$  であり、これは小さい伝導帯のバンド不連続が反映された結果である。また、この計算結果は、特に井戸幅が  $20 \text{ \AA}$  以下の領域で実験値と大きく異なっている。この差異や励起子束縛エネルギーに対する様々な効果の大きさについては、現時点で明らかではないが、この事実は、ZnSe/ZnS 超格子において、小さいバンド不連続にもかかわらず、励起子に対する量子閉じ込め効果が、非常に大きいことを示しており、量子閉じ込め効果を明らかにする基礎になったと考えられる。さらに、この成果は、物理的側面のみならず、応用上でも重要であると考えられる。

次に、我々は、新しい非線形光学現象として、電気双極子近似で禁制な共鳴 SHG 現象を超格子において初めて観測した。この現象は、励起光の二倍のエネルギーが 1S、2P 励起子準位に一致した時に SH 光強度が著しく増大する現象である。また、この事実は 2P 励起子の SHG 定数への寄与が予想以上に大きいことを示している。さらに、この現象の発見は、一般的に考えて、2P 励起子が非線形定数にどの程度寄与するかを明らかにする基礎になったと考えられる。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 井 上 久 遠

副 査 教 授 中 原 純一郎

副 査 教 授 末 宗 幾 夫 (工学研究科)

副 査 助教授 迫 田 和 彰

## 学 位 論 文 題 名

Study of confined electronic structures  
and resonant profiles of nonlinear-optical  
phenomena in ZnSe-based quantum wells

(ZnSe 系量子井戸の量子閉じ込め電子構造と共鳴非線形光学特性)

2種類の半導体薄膜を交互に積層した半導体人工超格子(量子井戸)では、電子や正孔がバンド端のエネルギーの低い方の層(井戸層、高い方が障壁層)に閉じ込められる、いわゆる量子閉じ込め効果のために、通常の3次元(バルク)半導体では見られない特性を持つ。このために、半導体人工超格子は物性物理学上の重要な研究対象として活発に研究されている。井戸層、障壁層がそれぞれ、ZnSe、ZnSである超格子は、代表的なII-VI族半導体超格子である。バルクZnSeの励起子束縛エネルギーは、III-V族半導体と比べて著しく大きいため、ZnSe/ZnS超格子では励起子、電子等の素励起の顕著な量子閉じ込め効果が期待され、物性物理学上の格好の研究対象となっている。また、励起子光励起エネルギーも大きいため、青色ダイオードレーザーなどへの応用の観点からも重要な系である。しかるに、この系の電子構造に関しては未だ解明が進んでいない。

申請者は、独創的な観測手段である二光子吸収分光法を導入し、一光子吸収分光法等を併用することにより、量子閉じ込め電子構造を解明することに成功した。すなわち、量子化された励起子光遷移に関する選択則が、二光子および一光子吸収現象で互いに異なる事実に着眼して実験を行った。また、新しい非線形現象、すなわち励起子共鳴SHG(光第二高調波発生)現象を世界で初めて観測した。試料としては一層の

層厚の異なる種々の  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}$  超格子を用い、また励起光源としては、この研究に最も適した波長可変な、繰り返しパルスの  $\text{Ti}:\text{サファイア}$  レーザーを自作して用いた。主な成果を以下に要約する。

1. 量子井戸構造で最も基本的な量である、井戸層と障壁層の間のバンド不連続の大きさを実験的に初めて見積った。そのために必要な、格子不整合により生ずる歪の大きさも測定により求めた。すなわち、伝導帯のバンド不連続量は  $70\text{ meV}$ 、価電子帯のバンド不連続量は重い正孔、軽い正孔のそれぞれに対して  $880\text{ meV}$ 、 $710\text{ meV}$  であることを明らかにした。

2.  $\text{ZnSe}$  の層厚が励起子ボア直径 ( $\sim 60\text{ \AA}$ ) より薄い数種類の超格子に対して、励起子束縛エネルギーの大きさを見積り、バルク  $\text{ZnSe}$  ( $20\text{ meV}$ ) と比べて2倍以上にまで大きく増大していることを明らかにした。

3. 次に、励起子束縛エネルギーの井戸層の厚さ依存性に関しては、層厚が  $20\text{ \AA}$  以上の範囲で薄くなると共に、束縛エネルギーが系統的に増大することを見出した。この事実は、伝導帯のバンド不連続量が小さいにもかかわらず、励起子に対する量子閉じ込め効果が、報告されている理論計算の結果と比較すると予想外に大きいことを示している。量子閉じ込め効果を理論的により本格的に解明する上で重要な基盤を与える重要な結果である。

4. 電気双極子近似では禁制な  $\text{SHG}$  信号の共鳴現象を超格子において初めて観測した。この現象は、励起光の二倍のエネルギーが  $1\text{ S}$ 、 $2\text{ P}$  励起子単位に一致した時に  $\text{SH}$  光強度が著しく増大する現象であり、先に申請者自身が  $\text{ZnSe}$  薄膜で初めて見出した現象とも併せて、その機構を解明した。この事実は  $2\text{ P}$  励起子の  $\text{SHG}$  定数への寄与が予想以上に大きいことを示している。

以上のように、申請者は独創的な分光手段を駆使することにより、代表的な  $\text{II-VI}$  族超格子の電子構造を解明した。また、新しい共鳴非線形光学現象も見出した。これらの成果は、半導体物理学の分野の進歩に大きな寄与をするものであり、高く評価される。なお、参考論文12編は、いずれも権威ある国際誌に発表されている。

以上の所見に基づき、審査員は一致して申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。