

混晶半導体の Electore flectance

大阪大学工学部

電子工学科

森 谷 明 弘

浜 口 智 尋

中 井 順 吉

1. はじめに

近年混晶半導体は基礎的にも応用的にも重要な役割を演じてきている。一つには混晶を研究することによって成分半導体のバンド構造を推定することができるし、一方では成分半導体の組成比を変化させることにより所要のバンド・ギャップやその他のパラメーターを得ることができ、赤外検知器、電界発光素子、注入型レーザ等に応用できる。したがって、いろいろな半導体の組合せによりなる混晶の物性研究は非常に多くの人々によってなされている。実験方法には、光吸収、反射等の光学的方法とホール効果等の電気的方法、X線回折などの解析的手法がある。ここでは後述の Electore flectance の実験より求められた半導体混晶のバンドギャップについてだけ紹介してゆきたい。

2. Electore flectance

結晶に高電界を印加するとその吸収係数や反射率などの光学定数が変化する光電場効果 (Electroabsorption, Electore flectance) については良い解説書¹⁾²⁾があるのでここでは簡単に述べることにする。³⁾⁴⁾誘電率の虚数部 ϵ_2 は

$$\epsilon_2(\omega) \sim \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot |\tilde{e} M_{if}|^2 \cdot \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) d^3k \sim |\tilde{e} M_{if}|^2 \cdot J(\Delta E) \quad (1)$$

と表わされる。ここで、

$$M_{if} \text{ は光による電子遷移確率の行列要素, } E_c, E_v \text{ はそれぞれ伝導帯, 価電子帯のエネルギー, } \hbar\omega \text{ は入射光子のエネルギー, また}$$

$$J(\Delta E) = \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \cdot \delta(\Delta E - \hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\Delta E = \text{const}} dS / V_k(\Delta E) \quad (2)$$

は帯間状態密度関数である。

(2)式より状態密度関数 $J(\Delta E)$ は

$$\left. \begin{aligned} V_k(E_c - E_v) &= 0 \\ E_c - E_v &= \hbar\omega \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

のとき特異点となり、そのエネルギーについての $J(\Delta E)$ は非常に大きくなる。したがって、この特異点 (バンド端) においてなんらかの方法でこの状態密度関数を変調してやれば反射スペクトルの強度がそれに応じて大きく変化することになり、分解能と感度を上げることができる。(3)式はブリリュアン領域の対称性の高い、X, L点等で満足される。一例として図1にGaAsのバンド構造を示す。

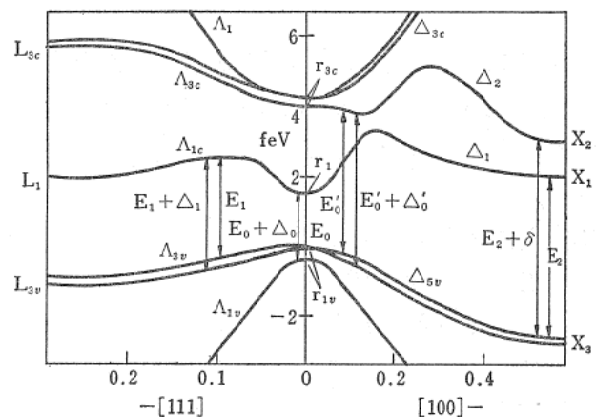


図1. K.P法により計算されたGaAsのバンド構造

図でそれぞれの特異点 (バンド端) に対応するエネルギーギャップを E_0, E_1, E_0', E_2 等で示してある。また $\Delta_0, \Delta_1, \Delta_0'$ はそれぞれ E_0, E_1, E_0' に付随するスピン軌道分裂を表わす。GaAsの場合 E_0 が基礎吸収端になっている。

次に、電界を印加すると ϵ_2 は

$$\epsilon_2(\omega, F) \sim \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \cdot |\tilde{e} M_{if}|^2 \cdot \{ |\hbar\Omega|^{-1} \cdot A_i[(\Delta E - \hbar\omega)/\hbar\Omega(k)] \} \quad (4)$$

と表わされる。

ここで $\hbar\Omega(k) = [e^2 F^2 \hbar^2 / 2\mu(k)]^{1/3}$

F は電界強度, μ は還元有効質量である

$Ai(x)$ は Airy 関数で次のような積分関数である。

$$Ai(x) = 1/N \int_0^\infty ds \cos(1/3 \cdot s^3 + xs) \quad (5)$$

この関数は $x > 0$ で指数関数的に減少し, $x < 0$ で振動的に変化する。従って, Ω の符号すなわち還元有効質量の符号によってバンド端での $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_2(\omega F) - \epsilon_2(\omega, 0)$ の形がかわってくる。

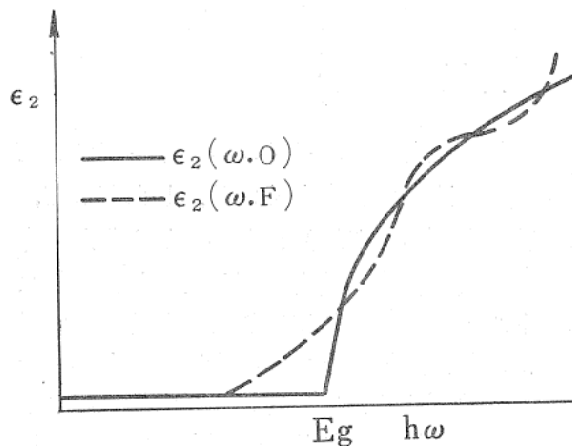


Fig. 2. M_0 端近傍における電界のある場合とない場合の ϵ_2

図 2 に電場のない時と電場を印加したときの M_0 型帯端 (還元有効質量の xyz 成分 $\mu_{xx}/\mu_{yy}/\mu_{zz}$ がすべて正) における複素誘電率の虚数部 ϵ_2 を示す。

(4)式と(1)式から $\Delta\epsilon_2$ は

$$\Delta\epsilon_2 = (B/\omega^2) \Omega^{1/2} F(\eta) \quad (6)$$

と表わされる。ただし

$$F(\eta) = N^2/\pi [Ai^{1/2}(\eta) - \eta Ai^2(\eta)] - (-\eta)^{1/2} u(-\eta) \quad (7)$$

$\eta = (\Delta E - \hbar\omega) / \hbar\Omega$, u は unit step 関数である。 $F(\eta)$ (第 1 種 Electro-optical 関数) を 図 3 に示す。

誘電率の実数部も電場を加えると変化し, その変化分 $\Delta\epsilon_1$ は $\Delta\epsilon_2$ と Kramers-Kronig の関係式を用いて近似的に表わされ,

$$\Delta\epsilon_1(\omega, F) = -(B\Omega^{1/2}/\omega^2) G(\eta) \quad (8)$$

となる。ここに $G(\eta)$ は 第 2 種 Electro-optical 関数と呼ばれ, やはり Airy 関数を使って表わされる。 $G(\eta)$ を 図 4 に示す。 M_0 型以外の型

をもつ特異点, すなわち M_1 (μ_{xx}/μ_{yy} が正, μ_{zz} は負), M_2 (μ_{xx}/μ_{yy} は負, μ_{zz} は正) M_3 ($\mu_{xx}/\mu_{yy}/\mu_{zz}$ すべて負) 型においても $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_2$ は $F(\eta)$ あるいは $G(\eta)$ で表わされる。一方吸収係数と反射率の電場による変化分 $\Delta\alpha(\omega, F)$, $\Delta R/R(\omega, F)$ と $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_2$ の関係は

$$\Delta\alpha(\omega, F) \approx (\omega/\pi c) \Delta\epsilon_2(\omega F)$$

$$\Delta R/R(\omega, F) = A(\omega) \Delta\epsilon_1 + B(\omega) \Delta\epsilon_2$$

となる。したがって 図 3, 図 4 から明らか

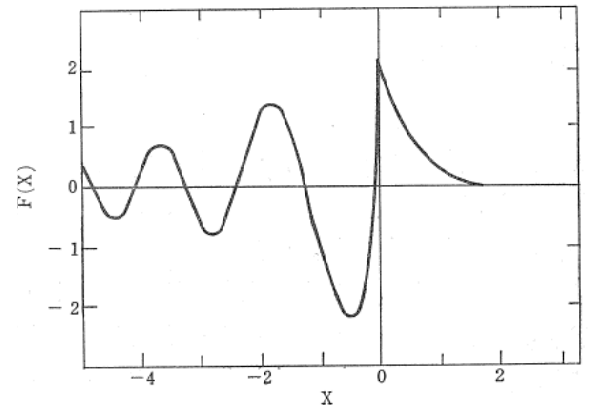


図3. The electro-optic function $F(x)$

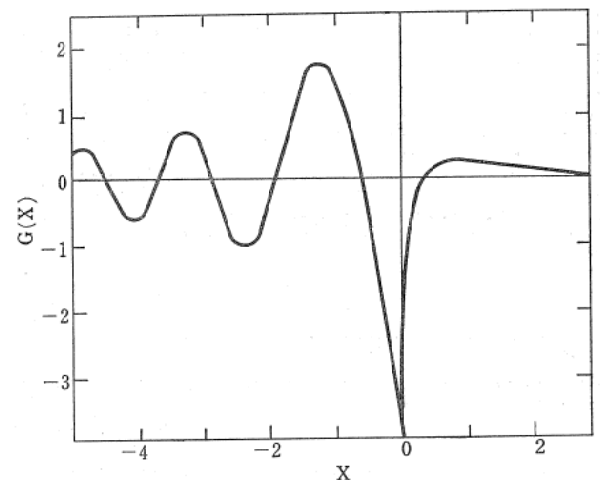


図4. The electro-optic function $G(x)$

のように $\Delta\alpha$ や $\Delta R/R$ はバンド端で正または負のピークとしてあらわれる。また $\Delta R/R$ の信号を解析することにより, 帯端のエネルギーの他に特異点の型や還元有効質量などの情報を得ることができる。図 5, 図 6 に電解液法により測定した GaAs と HgTe の Electroreflectance のスペクトルを示す。図中, 矢印で各バンド端に対応する点を示してある。

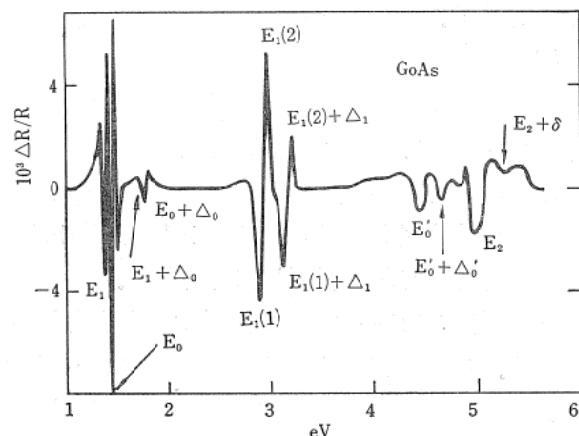


図5. GaAs の Electroreflectance spectrum⁽¹⁰⁾
($V_{DC}=1.5V$ $V_{AC}=2.4V$ peak to peak)

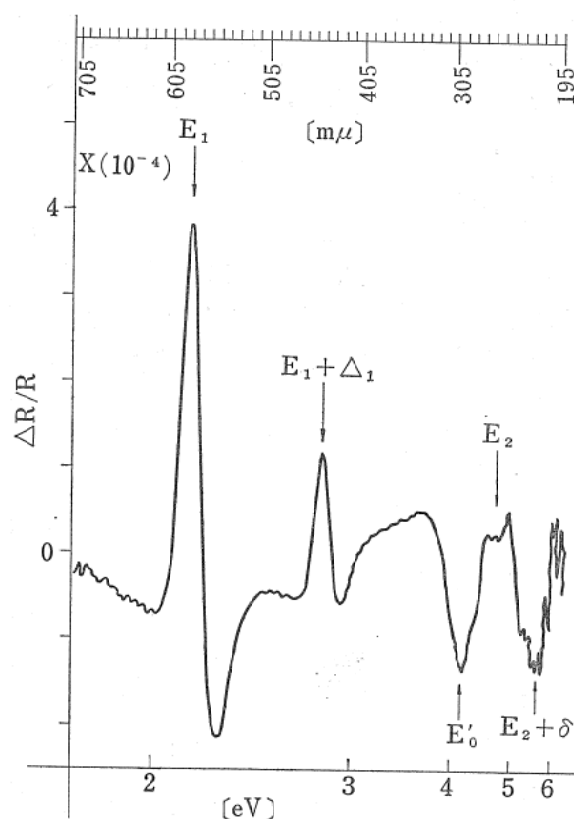


図6. HgTe の Electroreflectance spectrum ($V_{DC}=0V$,
 $V_{AC}=3V$ Peak to peak)

3. 測定

試料に電界を加える方法としては、マイラ等の透明な絶縁物を試料の上において、さらにこれをはさんで透明電極を置いてコンデンサー構造にして、電場を印加する方法⁵⁾、透明な電解液に試料を直接浸して、液との界面にできる表面電界を用いる電解液法⁶⁾、あるいは試料表面に2つの対向電極を施し、電界方向と光の電気ベクトルが平行にも垂直にもできる、いわゆ

る横電場法⁷⁾等、いろいろあるが、混晶に関しては、簡単でしかも高エネルギーまで測定可能な電解液法が用いられている。Electroreflectanceの信号 $\Delta R/R$ の比のとり方については2種類の方法がよく用いられる。一つは検出器について、つねに反射光のDC成分Rが一定になるように、サーボ機構で自動制御をしながら ΔR を Lock In 増幅器で測定する方法である。他の方法は2台の Lock In 増幅器を使って ΔR と R を別々に測定した後、対数増幅器を使って $\log(\Delta R/R)$ を記録計に書かせる方法である。図7に前者の場合の測定系ブロックダイアグラムを示す。図では差動増幅器として真空管電圧計を使ってある。

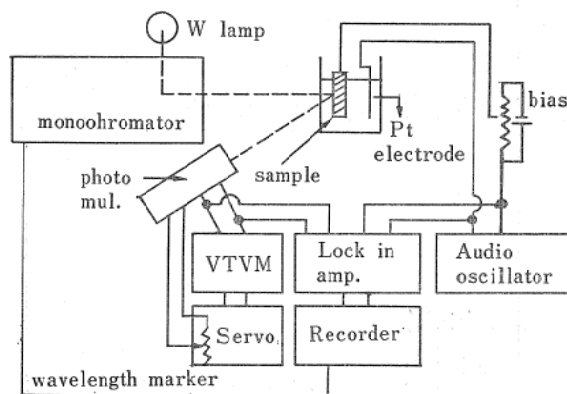
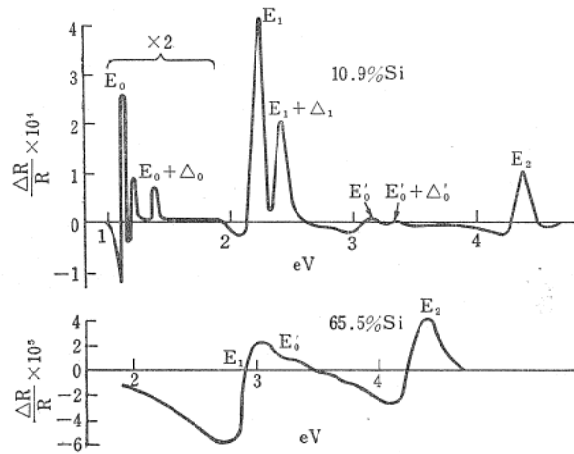
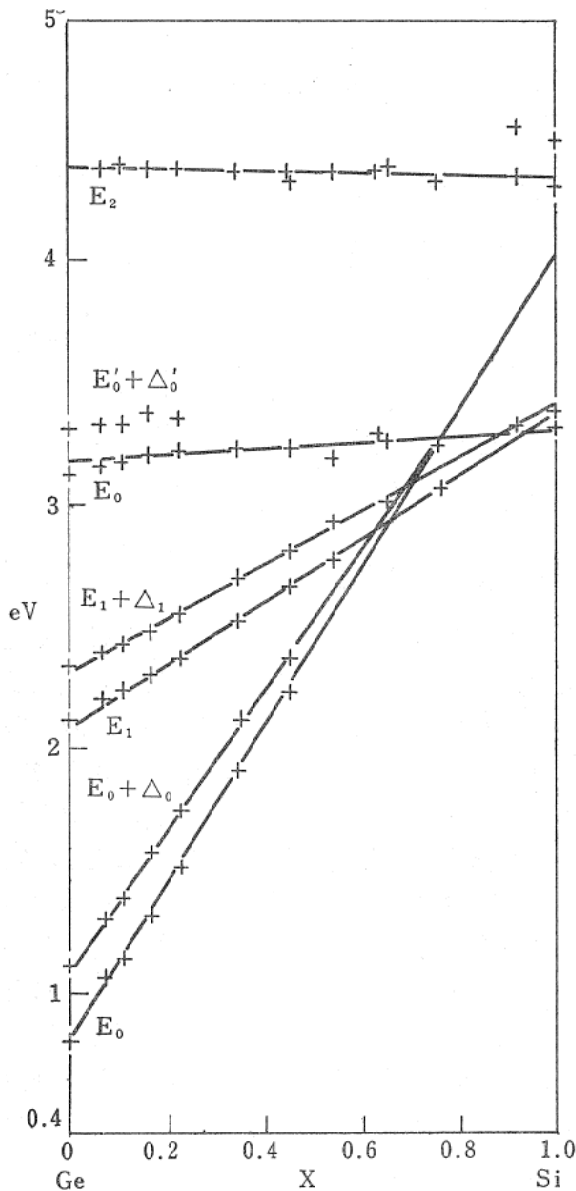


図7. 測定系のブロック図

4. 実験結果の紹介

過去において多くの混晶の光学的特性が測定され、それらはバンド構造の解析等に重要な役割を果たしてきた¹⁸⁾。たとえば反射率や吸収係数を測定することによって、組成比 x のある値でエネルギーレベルが交差するために、バンドギャップに「折れ」(kink) ができることや、組成比 x に対する変化をたどって成分半導体のパラメーターを確認できることなどである。しかしDCの反射率の測定は分解能が良くないことや、絶対測定が困難である。これに対してElectroreflectanceは ΔR と R の比として測定できることや、前述したように、特異点近傍で正負のピークとしてあらわれて精度が上がることなどの点でDCの反射率測定よりすぐれていることは明らかである。以下に代表的な実験結果

図8. 二つのGe-Si混晶のElectroreflectance spectrum⁽⁹⁾図9. $Ge_{1-x}Si_x$ の x に対する各パラメータの変化の様子⁽⁹⁾

を紹介する。

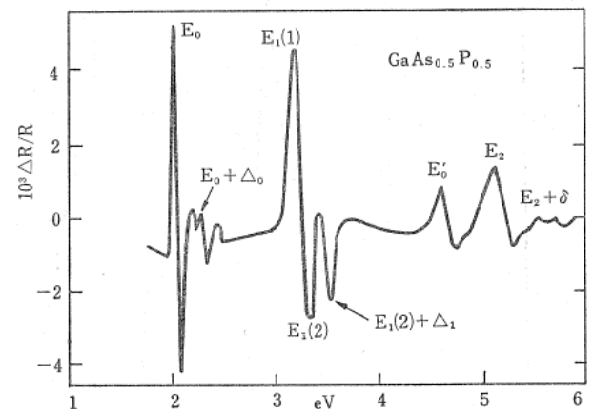
(1) $Ge_{1-x}Si_x$ ⁽⁹⁾

図8に2つの $Ge_{1-x}Si_x$ の Electroreflectance spectra を示す。 x の小さい混晶では Ge とほとんど同じぐらい sharp な spectra が得られるが、 x が大きくなると、 $E_0, E_0+\Delta_0, E_1, E_1+\Delta_1, E_0'$ が重なってきて判別しにくくなる。

Fig 9 に各パラメータの x に対する変化を示してある。この図に示すように、各バンド・ギャップの値は Ge から Si まで直線的に変化していることがわかる。そして E_0 と $E_0+\Delta_0$ に関しては $x=0.46$ まで判別できているが、これらも最小二乗法で best fit させると直線が得られる。これにより Si 単独では判別困難な E_0 の値を $E_0(Si)=3.99\pm0.02\text{eV}$ と求めることができる。

(2) $GaAs_{1-x}P_x$ ⁽¹⁰⁾

図10に $GaAs_{1-x}P_x$ の Electroreflectance spectra の1例を示す。図11に基礎吸収端のエネルギーギャップ E_0 と $E_0+\Delta_0$ の x に対する変化の様子を示してある。最小二乗法で fit させ

図10. p- $GaAs_{0.5}P_{0.5}$ の Electroreflectance spectrum⁽¹⁰⁾
($V_{DS}=1.5\text{V}$, $V_{AS}=20\text{V}$ peak to peak)

ると、

$$E_0 = 0.210x^2 + 1.091x + 1.441 \text{ eV}$$

$$E_0 + \Delta_0 = 0.182x^2 + 0.884x + 1.776 \text{ eV}$$

となり直線から少しずれている。これは混晶が均一で平均された周期的なポテンシャルを持つと仮定する virtual crystal model だけでは説明できず、これに fluctuation potential を加えな

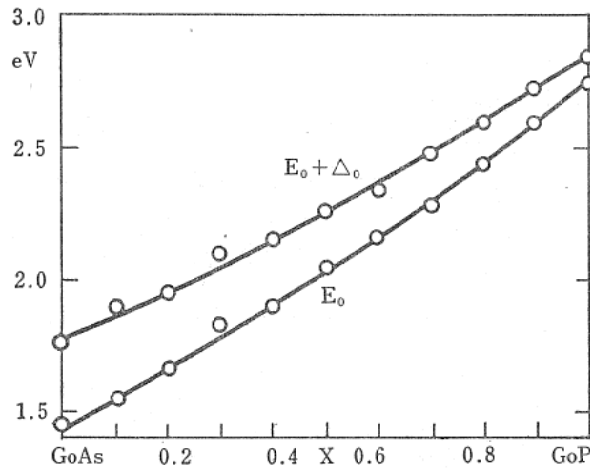


図11. Electorefectanceより求められた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の x に対する E_0 と $E_0 + \Delta_0$ の変化の様子⁽¹⁰⁾

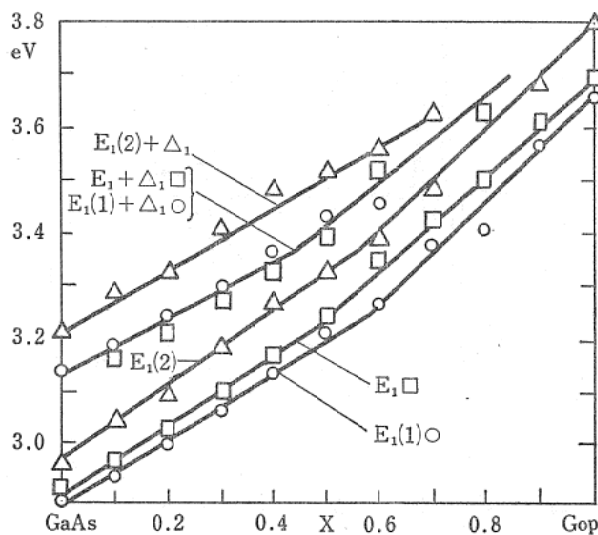


図12. Electorefectanceより求められた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の x に対する $E_1(1)$ と $E_1(2)$, $E_1(1) + \Delta_1$ および $E_1(2) + \Delta_2$ の変化の様子. $E_1 \square$ と $E_1 + \Delta_1 \square$ はDCの反射率の測定より求められたもの。⁽¹⁰⁾

ければならないことを示している。

図5の GaAs のspectrumに示すように、バンド端 E_1 の信号はピーク(1)とピーク(2)の2つの可能性があり、これにともなうスピン軌道分裂も2つの可能性がある。 $E_1(1)$ と $E_1(2)$ は図12より $x=0.5$ で「折れ」のある二つの直線で近似できる。また Δ_0 がほとんど直線的に変化しているのに比べて $\Delta_1(1)$, $\Delta_1(2)$ はいちじるしく非直線的变化をしている。これを図13に示す。

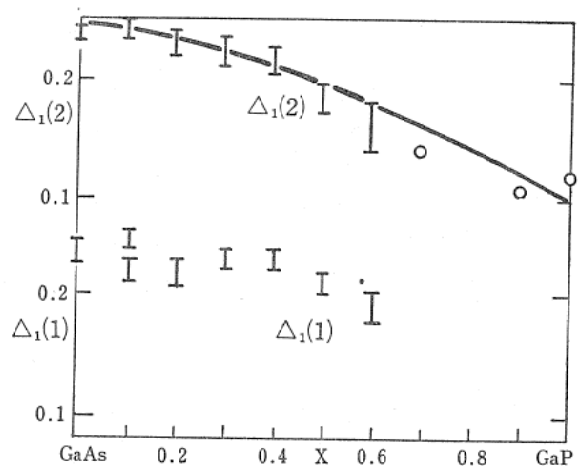


図13. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の x に対するスピン軌道分裂 Δ_1 の変化の様子⁽¹⁰⁾

(3) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

図14に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の各spectrumを、図15に E_1 と $E_1 + \Delta_1$ の x に対する変化の様子を示す。図15において、 InAs の E_1 と $E_1 + \Delta_1$ の値は図14のピーク(2), (4)に一致するのに対して GaAs のそれはピーク(1), (3)に一致するので、 x に対する変化には、(a)と(b)の二通りが考えられる。

図16に Δ_1 の変化の様子を示す(図中2本の破線は上述の二通りの考えに対応する)

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の $\Delta_1(2)$ のときと同じように Δ_1 は x の中ほどまではほとんど変化していない。これは x の変化にともなって E_1 に対応する特異点がブリリュアン領域のK空間をslideしてゆくためと考えられている。この仮定のもとにK・P法で計算したのが図16の実線で示されている。

(4) $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$

$\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ は x の値が増加するにつれて禁止帯幅 E_0 が負から正に変化することが知られており、遠赤外検出器用の材料として用いられることもあって最近特に注目をあびている。我々もこの混晶のバンド構造を決定するためにElectroreflectanceの実験を行なっているのでその一部を紹介してみたい。図17に我々が現在までに求めた $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ の各パラメーターの変化の様子を示す。まだ実験中なのでなんともいえないが、いずれも直線からはずれているよう

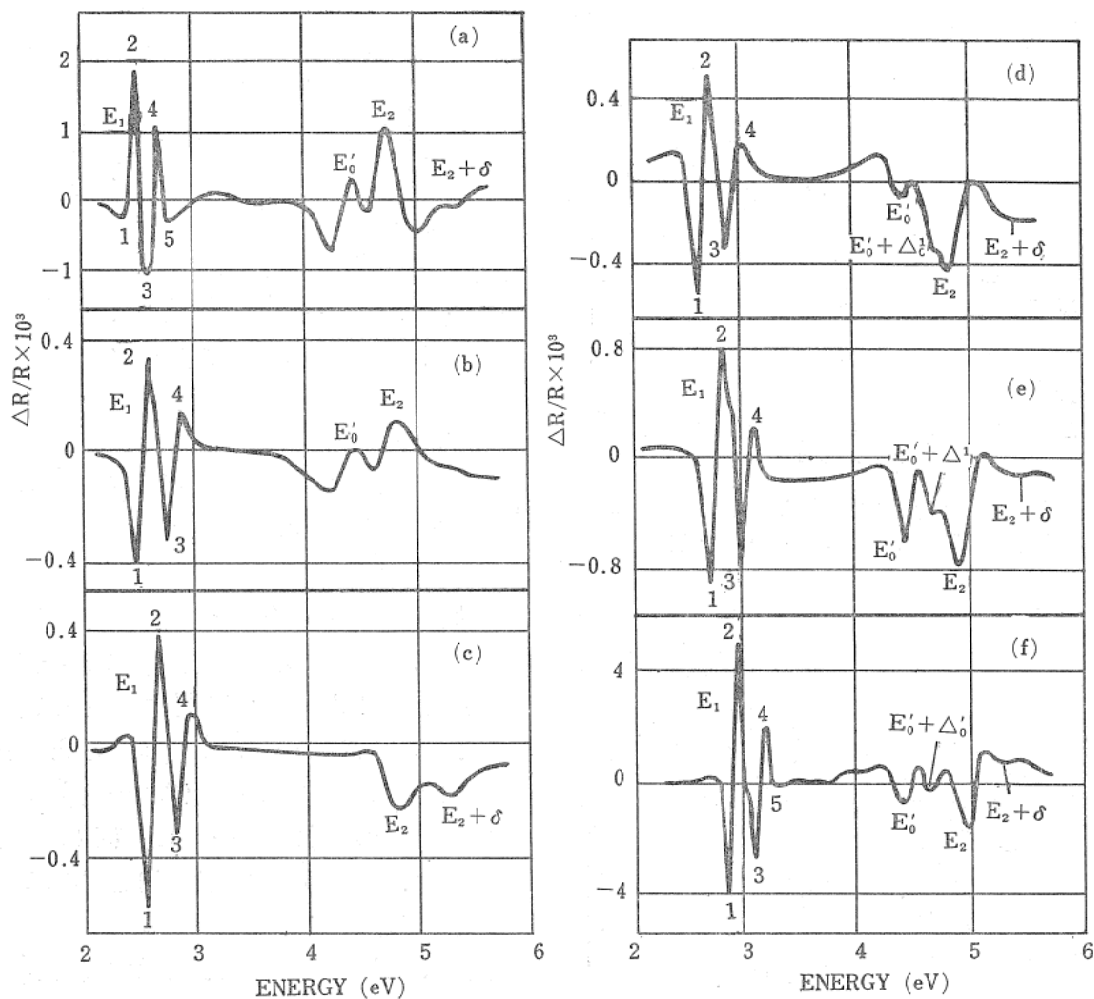


図14. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ の Electoreflectance spectra⁽¹²⁾

(a) InAs $V_{AC}=4\text{V}$ (b) $\text{In}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$ $V_{AC}=1.2\text{V}$ (c) $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ $V_{AC}=1.2\text{V}$
 (d) $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{As}$ $V_{AC}=1.5\text{V}$ (e) $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}$ $V_{AC}=4\text{V}$ (f) GaAs $V_{AC}=4.5\text{V}$

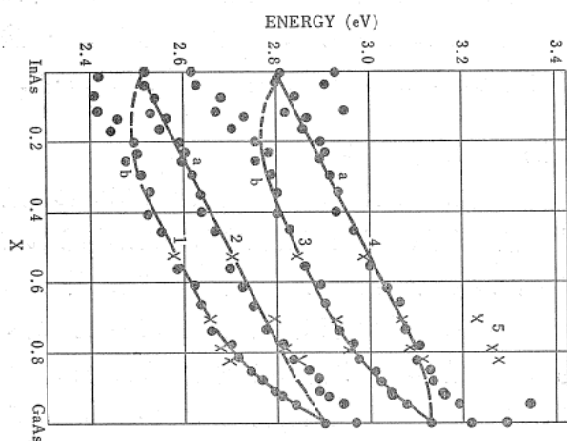


図15. Electoreflectance より求められた $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ の x に対する E_1 と $E_1 + \Delta_1$ の変化の様子⁽¹²⁾ (a)と(b)の二通りの考え方ができる

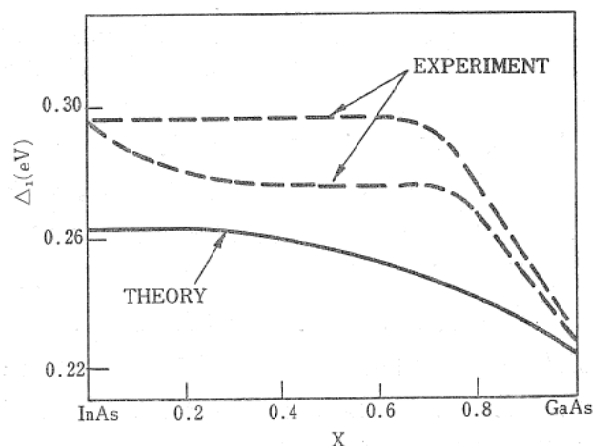


図16. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ の x に対する Δ_1 の変化の様子⁽¹²⁾ 実線は K.P 法によって計算されたもの。

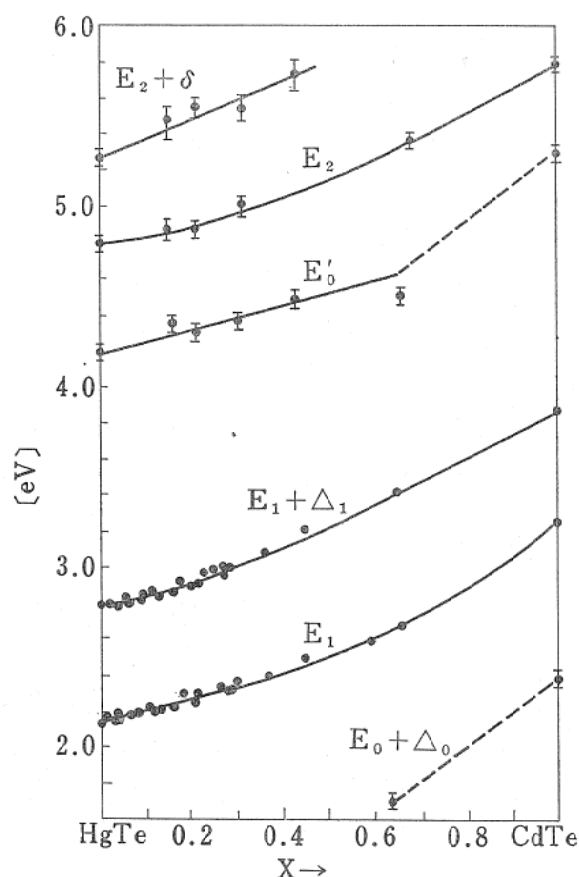


図17. $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ の x に対する各パラメータの変化の様子⁽¹³⁾

である。また Γ 点でのバンドの反転は E_1 に影響しないこと、 Δ_1 は(2),(3)のときと同じように $x \approx 0.5$ まではほとんど変化していないことがあげられる。

以上混晶に限って紹介してきたがその他、不純物、exciton, phonon 等の研究にも Electoreflectance の実験は非常に有用であり、実際これらの研究は多くの人によってなされている。

引用文献

- 1) 青木昌治, 福家俊郎 応用物理 **36** No. 6, p422 (1967)
- 2) 浜川圭弘 物性 10月号 p.519 (1968)
- 3) D. E. Aspnes Phys. Rev. **147** p.554 (1966)
- 4) B. O. Seraphin "Optical Properties of Solids," North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- 5) B. O. Seraphin Phys. Rev. **36** p.2242 (1965)
- 6) M. Cardona et. al. Phys. Rev. **154** p.696 (1967)
- 7) R. A. Forman and M. Cardona "Proceedings of Intern. Conf. on II-VI Compounds p.100 (1967)
- 8) 井上 正 物性 3月号 p.121 (1970)
- 9) J. S. Kline et al Helv. Phys. Acta **172** p.816 (1968)
- 10) A. G. Thompson, M. Cardona. and K. L. Shacklee and J. C. Woolley Phys. Rev. **1462**, No. 2, p.601 (1966)
- 11) E. W. Williams and V. Rehn Phys. Rev. **172** p.798 (1968)
- 12) A. G. Thompson and J. C. Woolley Canadian J. of Phys. **45** p.2597 (1967)
- 13) 森谷, 谷口, 関家, 浜口, 中井 日本物理学会予稿集 1971. 4月

