

CdZnSe-ZnSSe 歪超格子の 電子状態とバンド不連続

小野寺 力*・田 口 常 正

大阪大学工学部電気工学科 565 吹田市山田丘 2-1

(1993年11月22日受付, 1994年1月18日掲載決定)

Electronic States and Band Offsets in CdZnSe/ZnSSe Strained-Layer Superlattices

Chikara ONODERA* and Tsunemasa TAGUCHI

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565

(Received November 22, 1993; Accepted January 18, 1994)

The conduction- and valence-bands offsets and the quantized energy levels of the quantum wells of CdZnSe/ZnSSe strained-layer superlattices have been calculated theoretically on an assumption of free-standing hetero-interface. From this study made with a view to understanding the fundamental electronic states, it was found that the states are greatly dependent upon the well-layer thickness. It was also revealed that the strains induced at the interface significantly modify the band lineups and associated electronic states. These results provide us with some useful information for designing the blue-green laser diodes based on this strained-layer system.

1. ま え が き

赤外 (3~10 μm) から紫外領域 (~0.3 μm) にわたる禁止帯幅 (バンドギャップ, E_g) をもつ, II-VI 族化合物半導体は, これまで, 発光・受光素子への応用を目指した研究が行われてきた¹⁻⁵⁾. 最近では, 可視光発光素子の最大目標である青色半導体レーザーの室温発振を実現するため, 有機金属気相 (MOCVD) 法や分子線エピタキシャル (MBE) 法を用いた ZnSe 系 3 元混晶の超格子構造の研究が精力的に行われている^{6, 6)}.

II-VI 族化合物半導体で超格子を作製する場合, 井戸層に用いる材料と障壁層に用いる材料の格子定数が異なるために歪を含む超格子構造 (歪超格子と呼ぶ, Strained-Layer Superlattice, 略して SLS) となる⁷⁾. この格子歪による応力によって, バンドギャップの変化

が生じ, また, 価電子帯の縮退が解ける. その結果, 各バンドの電子状態が変化し, エネルギー帯構造は複雑な振舞いをするようになる. III-V 族歪超格子の研究と平行して, これまで, 伝導帯に大きなバンド不連続をもつ ZnSe をベースにした量子井戸構造の組合せとして, CdSe と ZnSe の混晶を井戸にした CdZnSe-ZnSe, CdZnSe-ZnSSe 歪超格子が考えられた⁸⁾. これらの系の成長は, 1987 年, (100) GaAs 基板に MOCVD 法により初めて行われ, 室温において青緑色から青色の発光を示すことが明らかにされている⁹⁾.

1991 年に, 3M 社から MBE 法により, これらの超格子を用いたレーザー・ダイオード (LD) が試作され, 室温パルス発振が報告された¹⁰⁾. 今後, 青緑色 LD の実用化のために, CdZnSe 量子井戸の電子状態に関する理論的・実験的研究がますます重要になるものと考えられる.

また将来, II-VI 族歪超格子を用いた半導体レーザーが実現した場合には, 格子歪により重い正孔と軽い正孔

* 弘前工業高等学校 情報技術科 036 弘前市馬屋町 6-2
Department of System Engineering, Hirosaki Technical High School, Hirosaki, Aomori 036

の光学的な選択則を制御することができ、発振波長の制御と TE/TM モードの制御を行うことが可能となる¹¹⁾。したがって、レーザーの設計と格子歪の関係は切り放せないものと考えられる。

本論文では CdZnSe-ZnSSe 歪超格子 (CdZnSe 量子井戸, ZnSSe 障壁層) を例にとり、格子歪が伝導帯および価電子帯に与える影響と電子状態に関する理論的結果について述べる。

2. ヘテロ接合のバンド不連続

異なる半導体を接合した場合、価電子帯頂上のエネルギー差とバンドギャップの差により、接合面にバンドの不連続が生じる。このバンド不連続をバンドオフセットといい超格子の量子閉じ込め効果を決める重要な値のひとつである。

価電子帯頂上のエネルギー E_v は、実験値との差が比較的小さい Harrison の LCAO 理論¹²⁾により計算されることが多い。

超格子構造の場合、障壁層と井戸層の E_v の差を取ることで価電子帯のバンドオフセットが求められる。また、伝導帯底のエネルギー E_c は、価電子帯頂上のエネルギー E_v に、その半導体のバンドギャップ E_g を加えることにより求められる。

この場合、伝導帯のバンドオフセットは価電子帯の場合と同様に計算することができる。

さらに、CdZnSe-ZnSSe のように井戸層および障壁層に 3 元混晶を用いた場合には、混晶を構成する半導体の価電子帯頂上のエネルギーを、それぞれ独立に求め、そのエネルギー間を直線補間して、その組成比に応じた価電子帯頂上のエネルギーを決定した。これに組成比に応じたバンドギャップを加えることにより伝導帯底のエネルギーが求められる。その結果、歪のない状態のバンドオフセットが計算できる。

ここでは、歪の効果を考えていないが、II-VI 族化合物半導体超格子では格子不整合による歪の効果が無視できない^{*}。最近、中山によって歪超格子のバンドオフセットの理論計算が第一原理擬ポテンシャル法によってなされている¹³⁾。

3. 格子不整合による歪

II-VI 族超格子では、井戸層の格子定数が障壁層の格子定数よりも大きいため、井戸層は成長方向に伸びて圧縮応力が加わり、障壁層は成長方向と垂直な方向、つま

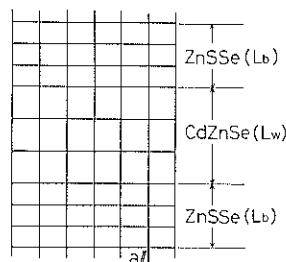


Fig. 1 A schematic model of a CdZnSe/ZnSSe superlattice.

り各層の界面に平行な方向に伸び引っ張り応力が加わることになる。Fig. 1 に井戸層として $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ($x=0.2$)、障壁層として $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ ($y=0.06$) を用いて積層した歪超格子の模式図を示す。この井戸層と障壁層の応力のつりあいによって、超格子の界面に平行な成分の格子定数 $a_{||}$ は次式で与えられる¹⁴⁾。

$$a_{||} = a_b \left[1 + \frac{f}{1 + (G_b L_b / G_w L_w)} \right] \quad (1)$$

$$G_i = 2[C_{11}^i + C_{12}^i - 2(C_{12}^i)^2 / C_{11}^i] \quad (2)$$

$$f = (a_w - a_b) / a_b$$

ここで、 f は井戸層と障壁層間の格子不整合率、 G_b 、 G_w は各層のせん断定数、 L_b 、 L_w は各層の厚さ、 a_w 、 a_b は井戸層、障壁層の格子定数である。

Fig. 2 に $L_b=50 \text{ \AA}$ 一定とした場合の L_w と $a_{||}$ の関係を示す。(1)式より、 $L_w=0$ のとき $a_{||}$ は a_b に等しくなり、 L_w が無限大になると $a_{||}$ は a_w に等しくなることが明らかである。実際には、緩衝層および基板の影響も考慮しなければならないが、ここでは、定在波近似を用いて論議する。計算に必要なとされる物性パラメータを Table 1 に示した。

ここで、応力が (001) 方向より加えられている場合を考えると、歪テンソルの各成分 e_{ij} は次式で示される。

$$\begin{aligned} e_{xz} = e_{yz} = e &= (a_{||} - a_{\text{bulk}}) / a_{\text{bulk}} \\ e_{xx} &= -(C_{12} / C_{11}) e \\ e_{xy} = e_{yx} = e_{zz} &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 a_{bulk} は応力が加わっていない結晶の格子定数である。 C_{11} 、 C_{12} は弾性定数である。これらの歪は、静水圧によるものと一軸性応力によるものに分解することができる。静水圧による歪では価電子帯の重心のエネルギーが変化する。一方、一軸性応力による歪によって、価電子帯の $k=0$ の点の縮退が解け、価電子帯が重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドに分裂する。

4. 応力の加わったバンド構造

歪超格子系において、価電子帯および伝導帯のバンドオフセットは、無歪状態における井戸層と障壁層のエネ

* 通常、(100) GaAs 基板上に歪超格子を成長するが、 $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ ($y=0.06$) は GaAs の格子定数 ($a_{\text{GaAs}}=5.6532 \text{ \AA}$) と整合する

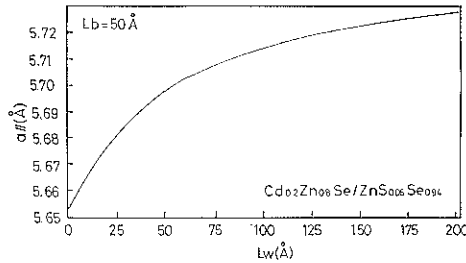


Fig. 2 Well-layer thickness dependence of lattice constants parallel to the hetero-interface of $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$ at a constant barrier thickness of 50 Å.

ルギーから、応力による各層のバンド端の変化を独立に求めることにより計算できる¹⁵⁻¹⁸⁾。前節において、(001) 方向の応力は、一軸性応力成分と静水圧成分によるものに分解できることを述べた。一般に、閃亜鉛鉱型構造を有する化合物半導体は、価電子帯の頂上が Γ 点にあり一軸性応力が加わると、スピン軌道相互作用により全角運動量 J が $3/2$ の重い正孔帯および軽い正孔帯と $1/2$ のスピン軌道分裂帯の二つの状態に分裂する。

スピンの状態と、一軸性応力の効果とスピン軌道相互作用を取り入れた価電子帯のハミルトニアンは、People と Sputz により 6 行 6 列の形で与えられる¹⁹⁾。

しかしながら、このハミルトニアンは簡単に対角化できない。 $E-k$ 分散曲線において、価電子帯頂上付近のエネルギー分散が k の 2 次式で近似できるとすると、ハミルトニアンを簡単化できる。基底状態を入れ換えると次式のようになり、3 行 3 列のハミルトニアンを解くことによりエネルギー固有値が求められる。

$$\begin{vmatrix} H & 0 & 0 \\ 0 & L & i \begin{bmatrix} D \\ - \\ \sqrt{2} \end{bmatrix} \\ 0 & -i \begin{bmatrix} D \\ - \\ \sqrt{2} \end{bmatrix} & S \end{vmatrix} \quad (4)$$

(4) 式は簡単に対角化でき、つぎのように表わされる。

$$H' \left[-S' L' + \begin{bmatrix} D \\ - \\ \sqrt{2} \end{bmatrix}^2 \right] = 0 \quad (5)$$

ここで、

$$D = (H_{hh} - H_{lh})$$

$$H' = H - E$$

$$L' = L - E$$

$$S' = S - E$$

であり、 E は価電子帯の各バンドのエネルギー固有値を

Table 1 Physical parameters used in the calculation

- | | |
|-----|---|
| (1) | $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Se}$;
$a_w = 5.751$ (Å)
$C_{11} = 7.942 \times 10^{10}$ N/m ²
$C_{12} = 4.910 \times 10^{10}$ N/m ²
$a_v = 1.65$ eV
$a_c = -4.17$ eV
$b = -1.12$ eV
$E_{\text{top}_v} = -10.524$ eV
$E_g = 2.5626$ eV (4.2 K)
$\Delta_0 = 0.45$ eV |
| (2) | $\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$;
$a_b = 5.653$ (Å)
$C_{11} = 8.839 \times 10^{10}$ N/m ²
$C_{12} = 5.071 \times 10^{10}$ N/m ²
$a_v = 1.69$ eV
$a_c = -4.165$ eV
$b = -1.17$ eV
$E_{\text{top}_v} = -10.596$ eV
$E_g = 2.8588$ eV (4.2 K)
$\Delta_0 = 0.45$ eV |

示し、 D , H , L , S は People と Sputz の論文に与えられるエネルギー固有値を示す。

(5) 式から価電子帯の重い正孔のバンド E_{hh} , 軽い正孔のバンド E_{lh} , スピン軌道分離バンド E_{so} の三つのバンドのエネルギー分散を示す式は、 $\Delta_0 \gg D^{**}$ であるので、それぞれ、

$$E_{hh} = H_{hh} + \varepsilon \quad (6)$$

$$E_{lh} = -\frac{\Delta_0}{2}(1+x) + \frac{\Delta_0}{2}[1-2x+9x^2]^{1/2} - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_0}(\gamma_1 - Z\gamma_2) - \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_0}(\gamma_1 + 2Z\gamma_2) \quad (7)$$

$$E_{so} = -\frac{\Delta_0}{2}(1+x) + \frac{\Delta_0}{2}[1-2x+9x^2]^{1/2} - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_0}(\gamma_1 - (1-Z)\gamma_2) - \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_0}(\gamma_1 + 2(1-Z)\gamma_2) \quad (8)$$

ここで、 γ_1 , γ_2 はラッティンジャーパラメーター、 $x = \varepsilon/\Delta_0$

$$Z = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1-9x}{1-2x+9x^2} \right] \quad (9)$$

である。

$k_{\parallel}$ は k_x , k_y 面内の波数を示す。以上の計算より、半導体結晶に応力が加わった場合、 $J=3/2$ の重い正孔の

** S を含む ZnS 系 II-VI 族亜超格子においては $\Delta_0 = 0.07$ eV である。ZnSe 系に比べて 1 けた小さいので、S リッチな 3 元、4 元混晶においては必ずしもこの条件は満足されない

バンド ($m_j=3/2$) と軽い正孔のバンド ($m_j=1/2$) の縮退が解けることがわかる。

歪超格子を用いたデバイスを設計する場合、バンドオフセットが重要なパラメーターとなる。そこで、価電子帯のエネルギー分散を示す3式(6)~(8)から、バンドオフセットを計算するため、 $k_x=k_y=k_z=0$ とおくと価電子帯の三つのバンドの Γ 点における応力によるエネルギー変化を dE_{hh} , dE_{lh} , dE_{so} とすると、それぞれ、つぎのように表わされる。

$$dE_{hh} = \varepsilon \quad (10)$$

$$E_{lh} = -\frac{\Delta_0}{2}(1+x) + \frac{\Delta_0}{2}[1-2x+9x^2]^{1/2} \quad (11)$$

$$E_{so} = -\frac{\Delta_0}{2}(1+x) + \frac{\Delta_0}{2}[1-2x+9x^2]^{1/2} \quad (12)$$

ここまでの論議の中には静水圧の効果が考慮されていなかったが、応力によって、価電子帯の頂上および伝導帯の底の平均エネルギーが変化する。このエネルギー変化を $dE_{v,av}$, $dE_{c,ac}$ とすると次式のように表わされる。

$$dE_{v,av} = a_v(e_{zz} + 2e) \quad (13)$$

$$dE_{c,ac} = a_c(e_{zz} + 2e) \quad (14)$$

ここで、 a_v , a_c は価電子帯および伝導帯の静水圧ポテンシャル定数である。Van de Walle²⁰⁾ による "Model-Solid Theory" により、価電子帯の重い正孔のバンド、および、軽い正孔のバンドの頂上のエネルギーと伝導帯の底のエネルギー変化を考えればよいので、各バンドの無歪状態の Γ 点のエネルギーに応力によるエネルギーを加えたものを各バンドのエネルギーとすると、つぎの

ように示される。

$$E_{hh} = E_{v0} + dE_{v,av} + dE_{hh} \quad (15)$$

$$E_{lh} = E_{v0} + dE_{v,av} + dE_{lh} \quad (16)$$

$$E_c = E_{c0} + dE_{c,ac} \quad (17)$$

ここで、 E_{v0} , E_{c0} は無歪状態の価電子帯頂上のエネルギーおよび伝導帯底のエネルギーで、それぞれ LCAO 理論より求めた。

前に述べたように II-VI 族超格子では、井戸層の格子定数が障壁層の格子定数よりも大きく、井戸層には圧縮応力、障壁層に引っ張り応力が加わることになる。このため、Fig. 3 に示すように価電子帯のエネルギー変化は、井戸層の重い正孔のバンドは高エネルギー側へシフトし、軽い正孔のバンドは、低エネルギー側へシフトする。障壁層では、重い正孔のバンドは低エネルギー側へシフトし、軽い正孔のバンドは高エネルギー側へシフトすることになる。また、伝導帯の変化は井戸層は高エネルギー側へシフトし、障壁層では低エネルギー側へシフトすることになる。

バンドオフセットは、価電子帯の場合、障壁層の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドに井戸層の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドに閉じこめられることになり、4通りの組合せが考えられる。一般には、バンドオフセットが小さくなる組合せとして、障壁層の軽い正孔のバンドに井戸層の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドが閉じこめられると考えるので、井戸層の重い正孔のバンドと障壁層の軽い正孔のバンドのエネルギー差を重い正孔のバンドのバンドオフセット ΔE_{vhh} 、井戸層の

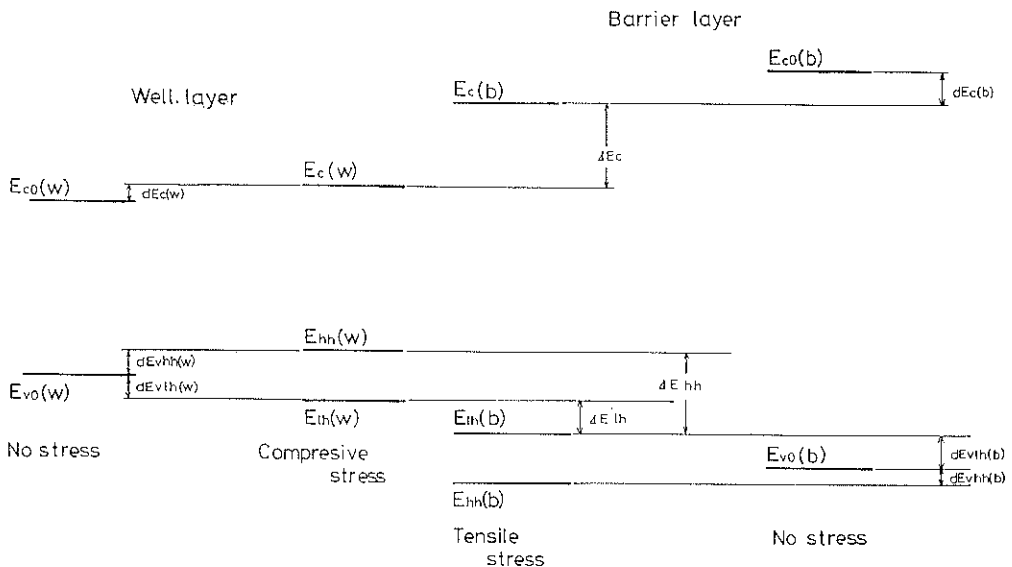


Fig. 3 Energy levels of the conduction and valence bands of CdZnSe/ZnSSe superlattices.

軽い正孔のバンドと障壁層の軽い正孔のバンドのエネルギー差を軽い正孔のバンドに対するバンドオフセット ΔE_{vth} とする。一方、伝導帯の場合には、障壁層と井戸層のエネルギー差を伝導帯のバンドオフセット ΔE_c とする。このバンドオフセットがタイプIのとき正のエネルギーをもつようにエネルギーの関係式をつくると、それぞれ、つぎのように表わされる。

$$\Delta E_{vhh} = E_{hh}(w) - E_{hh}(b) \quad (18)$$

$$\Delta E_{vth} = E_{th}(w) - E_{th}(b) \quad (19)$$

$$\Delta E_c = E_c(b) - E_c(w) \quad (20)$$

ここで、添字 w, b はそれぞれ井戸層、障壁層を表わす。

$\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Se}-\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$ 歪超格子において、障壁層の厚さを一定とし、井戸層の厚さを变化させた場合のバンドオフセットの井戸幅依存性について考えてみる。まず、価電子帯頂上のエネルギーについてであるが、前節で示したように、超格子の平均の格子定数は、井戸幅が限りなく“零”に近づいた場合に障壁層の格子定数に等しく、井戸幅が厚くなるに従い、井戸層の格子定数に近づいていく。このことから、井戸層が薄い場合は井戸層に加わる圧縮応力は大きく、井戸層が厚くなるに従い小さくなっていく。障壁層に加わる引っ張り応力は井戸層の場合とは逆に、井戸層が厚くなるに従い大きくなる。

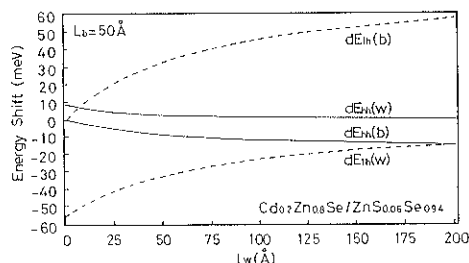


Fig. 4 Well-layer thickness dependence of the valence band at a constant barrier thickness of 50 Å.

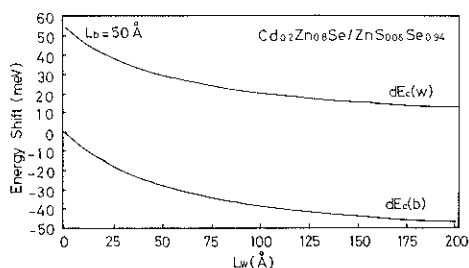


Fig. 5 Well-layer thickness dependence of the conduction band in the well and barrier layers at a constant barrier thickness of 50 Å.

よって、井戸層が薄い場合、大きな圧縮応力により価電子帯の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドが無歪の場合のエネルギーから大きくシフトする (Fig. 4)。伝導帯については、井戸層が薄い場合は井戸層に大きな圧縮応力が加わり、伝導帯底のエネルギーは高エネルギー側へシフトする。一方、井戸層が厚くなるに従い、井戸層に加わる応力が小さくなり、伝導帯底のエネルギーシフトが小さくなる。障壁層は井戸層が厚くなるに従い加わる引っ張り応力が大きくなり、伝導帯底の低エネルギー側へのシフトが大きくなっていく (Fig. 5)。

(18)式と(20)式の関係を用いて、 $\text{CdZnSe}-\text{ZnSse}$ 超格子のバンドオフセット ΔE_{vhh} , ΔE_{vth} および ΔE_c の井戸幅依存性を、それぞれ、Fig. 6 と Fig. 7 に示す。価電子帯の重い正孔のバンドオフセット ΔE_{vhh} は、井戸層が厚くなるに従い障壁層の軽い正孔帯が高エネルギー側へシフトし、井戸層の重い正孔のバンドは低エネルギー側へシフトするので、そのエネルギー差である ΔE_{vhh} は井戸層が厚くなるに従い大きく (70 meV 程度) 減少する。価電子帯の軽い正孔のバンドオフセット ΔE_{vth} は、障壁層の軽い正孔のバンドは井戸層の厚さが厚くなるに従い高エネルギー側へシフトし、井戸層の軽い正孔のバンドも高エネルギー側へシフトする。この場合、井戸層と障壁層の弾性定数および変形ポテンシャル

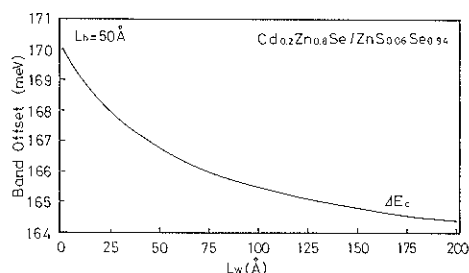


Fig. 6 Well-layer thickness dependence of the conduction band offset at a constant barrier thickness of 50 Å.

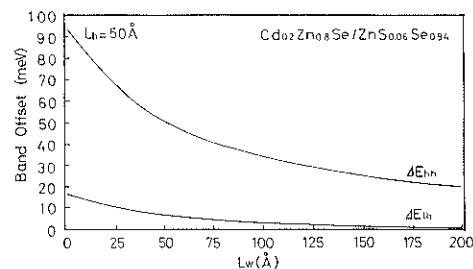


Fig. 7 Well-layer thickness dependence of the valence band offset at a constant barrier thickness of 50 Å.

の差により、障壁層のエネルギーシフトが井戸層のエネルギーシフトよりも大きくなるため、井戸層が厚くなるに従い ΔE_{vth} は減少することになる。したがって、CdZnSe-ZnSSe 超格子では、軽い正孔のバンドオフセットが 10 meV 程度と小さく、軽い正孔に対する量子閉じこめ効果は非常に小さいと考えられる。

一方、伝導帯のオフセット (ΔE_c) も井戸層が薄くなると小さくなる傾向にあるが、変化量は 10 meV 以内と小さい。

井戸層と障壁層の半導体材料を変化させても井戸層と障壁層の格子定数の関係が同じであれば、伝導帯と価電子帯の各バンドのエネルギー変化の傾向は、上に述べたと同様に考えられる。しかしながら、弾性定数、静水圧ポテンシャル、一軸性応力に関する変形ポテンシャルの値が異なる場合は、バンドオフセットの変化の様子が異なる。また、障壁層の格子定数が井戸層の格子定数より大きい場合は、いままでの論議と障壁層と井戸層のエネルギー変化の関係が逆になるので、実際に超格子を構成する材料にあわせてバンドオフセットを検討しなければならない。

5. 超格子の量子準位

超格子では、異なる半導体を積層することによりポテンシャルの周期構造が形成され、そのポテンシャルは前節の計算で求められる。このポテンシャル井戸層に閉じこめられた電子の運動は量子化され、井戸層内に離散的なエネルギー準位が形成される。単一量子井戸中の量子化された単位は無限大のポテンシャル障壁を考慮した場合には比較的簡単に計算される。しかし、超格子では通常、数十層の半導体を積層することになり、ポテンシャル障壁の高さも有限であるので、このような場合にはクロニッチ・ペニーモデルによる取り扱いが適している。

長方形周期ポテンシャルを仮定したクロニッチ・ペニーモデル²²⁾を用いて、CdZnSe-ZnSSe 超格子の伝導帯、価電子帯の重い正孔および軽い正孔のバンドの量子化された $n=1$ の量子化準位 ($E_c^{n=1}$, $E_{hh}^{n=1}$, $E_{lh}^{n=1}$) の井戸幅依存性を、それぞれ、Fig. 8, 9, 10 に示した。重い正孔のバンドと伝導帯の量子化された単位は井戸層が厚くなると、バンドオフセットが小さくなっていくので、エネルギーが小さくなっていくことがわかる。また軽い正孔のバンドは、バンドオフセットが小さいために、量子閉じ込め効果が弱く、単一の単位にならず幅をもったバンドを形成していることが計算から求められる。

超格子の場合、実際のバンドギャップは、井戸層となる半導体のバンドギャップに電子および正孔の量子化さ

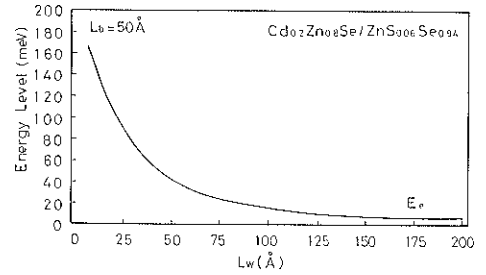


Fig. 8 Well-layer thickness dependence of the quantized energy levels at a constant barrier thickness of 50 Å.

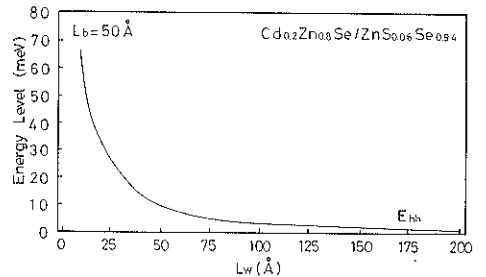


Fig. 9 Well-layer thickness dependence of the quantized heavy-hole energy at a constant barrier thickness of 50 Å.

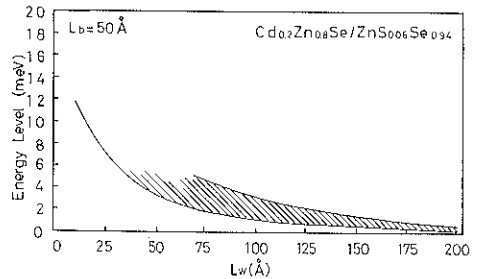


Fig. 10 Well-layer thickness dependence of the quantized light-hole energy at a constant barrier thickness of 50 Å.

れた準位を加えたものになる***。ここで、井戸層のバンドギャップは応力の加わった状態の伝導帯底と価電子帯頂上のエネルギー差を求めればよい。応力が加わると価電子帯は軽い正孔のバンドと重い正孔のバンドに分裂するので、バンドギャップとしては、重い正孔のバンドギャップ $E_{g,hh}$ と軽い正孔に対するバンドギャップ $E_{g,lh}$ の二つが得られる。CdZnSe のバンドギャップの井戸幅依存性を Fig. [11] に示す。井戸層が薄い場合は井戸層に加わる応力が大きいので、バンドギャップは無歪の状

*** 正確には、励起子束縛エネルギー (E_{ex}) を差し引かなければいけない。したがって、エネルギーギャップは $E_{g,eff} = E_g + (E_c^{n=1} + E_{hh}^{n=1}) - E_{ex}$ となる

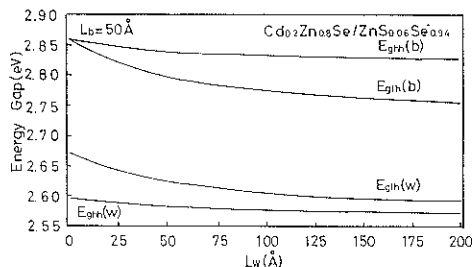


Fig. 11 Well-layer thickness dependence of the effective bandgap energy of the well and barrier layers at a constant barrier thickness of 50 Å.

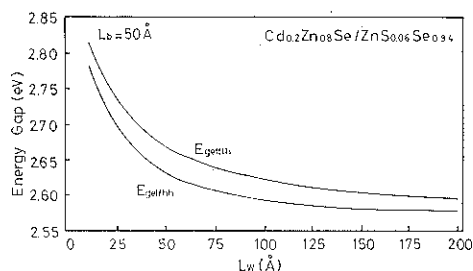


Fig. 12 Well-layer thickness dependence of the effective bandgap energy of the heavy-hole and light-hole states.

態より大きくなっているが、井戸層が厚くなるに従い応力が小さくなり、バンドギャップが小さくなっていく。

ここで、量子化された準位を考慮した重い正孔と軽い正孔に対する実効バンドギャップ (E_{geffhh} , E_{gefflh}) は、それぞれ次式のように表わされる。

$$E_{geffhh} = E_c - E_{vhh} + E_e^{n=1} + E_{hh}^{n=1} \quad (21)$$

$$E_{gefflh} = E_c - E_{vlh} + E_e^{n=1} + E_{lh}^{n=1} \quad (22)$$

CdZnSe-ZnSSe 超格子において障壁層の厚さが一定の場合の実効バンドギャップの井戸幅依存性を Fig. 12 に示す。井戸層が厚くなるに従い量子化された準位が減少し、バンドギャップも減少するので実効バンドギャップも減少することがわかる。

6. まとめ

II-VI 族歪超格子の電子状態に関する知見を得るために、現在、青色半導体レーザー・ダイオード材料としてもっとも重要な CdZnSe-ZnSSe 量子井戸のバンドオフセットおよび量子化準位の計算について述べた。あくまでも、材料・物理パラメーターが既知であるとして計算・評価が可能である。得られた結果は以下のようにまとめられる。

1. 格子定数の変化（格子歪分）により歪がそれぞれの

層に加わり、価電子帯のエネルギーが変化するため、バンドオフセットが変化する。したがって、井戸層の膜厚によって価電子帯の電子状態が大きく変換することがわかった。

- 井戸層に応力が加わった系では、重い正孔のエネルギー変化が軽い正孔のエネルギー変化よりも大きい。また、軽い正孔のバンドオフセットが小さいため、軽い正孔に対する量子閉じこめ効果が弱い。
- II-VI 族系ではバンドオフセットの実験値はこれまで報告されておらず、本論文で述べた結果はヘテロ接合、界面状態の制御と LD の設計をするうえで貴重な情報を提供している。
- 本手法は、他のワイドギャップ II-VI 族材料および N 系 III-V 族（たとえば、GaN, InGaN, AlGaN）超格子材料にも適用できる。
- 今後、実験との対応と、さらに精度の良い物理・材料パラメーターが得られれば、歪超格子のヘテロ界面の電子状態の計算を行ううえで役に立つと思われる。

有益なご助言をいただきました千葉大学・理学部の中山隆史先生に感謝いたします。

文 献

- B. Ray: "II-VI Compounds" (Pergamon Press, London, 1969).
- M. Aven and J. S. Prener: "Physics and Chemistry of II-VI Compounds" (North-Holland, Amsterdam 1967).
- 田口常正: 応用物理 **50**, 40 (1981), **57**, 1326 (1988).
- 藤田茂夫: 応用物理 **54**, 39 (1985).
- 表面科学, 特集 "新しい発光材料" **14** (2) (1993).
- S. Fujita, T. Nishino and T. Taguchi: Proc. 5th. Int. Conf. on II-VI Compounds (North-Holland, Amsterdam 1991).
- G. C. Osbourn: J. Vac. Sci. Tech. **B1**, 329 (1983).
- N. Smarth, H. Luo, J. K. Furdyna, R. J. Alonso, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, S. B. Qadric and N. Otsuka: Appl. Phys. Lett. **56**, 1163 (1990).
- T. Taguchi and C. Onodera: Ext. Abst. of the 1992 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (The Japan Society of Applied Physics, 1992) p 37. 川上賛一, 田口常正: 固体物理 **23**, 454 (1988).
- M. A. Hasse, J. Qui, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett. **59**, 1273 (1991).
- 上條 健, 堀川英明: 応用物理 **62**, 134 (1993).
- W. A. ハリソン: "固体の電子構造と物性" (現代工学社, 1987).
- T. Nakayama: J. Phys. Soc. Japan **61**, 2434

- (1992).
- 14) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee : J. Cryst. Growth **32**, 265 (1976).
- 15) H. Asai and K. Oe : J. Appl. Phys. **54**, 2052 (1983).
- 16) J. C. Hensel and G. Feher : Phys. Rev. **129**, 1041 (1963).
- 17) H. Hasegawa : Phys. Rev. **129**, 1029 (1963).
- 18) F. H. Pollak and M. Cardona : Phys. Rev. **172**, 172 (1968).
- 19) R. People and S. K. Sputz : Phys. Rev. **B 47**, 2415 (1990). R. People and S. A. Jackson : "Semiconductors and Semimetals" (ed. T. P. Pearsall, Academic Press, San Diego, 1991) p. 156.
- 20) C. G. Van de Walle : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **102**, 565 (1988).
- 21) R. Dingle : "Advances in Solid-State Physics" (ed. H. J. Queisser, Pergamon Press, London 1975) p. 56.
- 22) R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Wiegman : Appl. Phys. Lett. **33**, 665 (1978).
-