

CdZnSe 歪量子井戸構造における誘導放出光の一軸性応力効果

三宅 隆行*・小野寺 力**・山田 陽一***
田口 常正***

Effects of External Uniaxial Stress on Stimulated Emission from CdZnSe Strained Quantum Wells

Takayuki MIYAKE*, Chikara ONODERA**, Yoichi YAMADA***,
and Tsunemasa TAGUCHI***

****Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2557 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755, Japan

**Department of Electronics, Hachinohe Technical High School, Hachinohe, Aomori 031, Japan

Abstract

Effects of external uniaxial stress on both green-blue spontaneous and stimulated emissions in a $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ multiple quantum well ($L_w = 2$ nm and $L_B = 5$ nm) have been investigated at 77 K under high-density excitation. A stimulated emission line appearing in the vicinity of 503.1 nm moved towards longer wavelength with increasing uniaxial compressive stress along $\langle 110 \rangle$ axis. On the other hand, the energy shift of spontaneous emission was much smaller than that of the stimulated emission with uniaxial stress. The observed energy shift in the stimulated emission can tentatively be interpreted in terms of the energy downshift of the localized exciton.

1. 序 言

青緑波長領域で制御可能な CdZnSe 混晶量子井戸を活性層に用いたワイドギャップ II-VI 族化合物半導体レーザーの研究が急速に進展しており、最近ではこれを用いた半導体レーザーの室温連続発振の成功が報告されるようになった¹⁾。一般に CdZnSe/ZnS_{0.04}Se_{0.96}、

CdZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造において、その量子井戸には材料間の格子不整合により約2%の二軸性圧縮応力が加わっている。将来、III-V 族半導体のように、信頼性の高い歪量子井戸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の光学的な選択則を制御することが可能となり、発振波長の制御、TE/TM モードの制御や、しきい値電流の低減なども期待できる²⁾⁻⁴⁾。

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 混晶は、組成比が $x=0.1$ から 0.3 において閃亜鉛鉱型の結晶構造を有し、そのバンド構造は Γ 点に伝導帯の底と価電子帯の頂上を持つ直接遷移型である。よって、この混晶における光学的特性はブリルア

*大学院電気電子工学専攻

**八戸工業高校

***電気電子工学科

ンゾーン中央付近の正孔のエネルギー状態に深く関与する。格子歪が存在しない CdZnSe バルク結晶の価電子帯は、頂上($k=0$)においてスピン量子数 $J=\pm 3/2$ と $J=\pm 1/2$ が重なって4重に縮退している。ところが、CdZnSe/ZnSSe 量子井戸構造の CdZnSe 混晶量子井戸には、材料間の格子不整合による二軸性圧縮応力が加わり結晶の対象性が T_d から D_{2d} へと低下する。従って、縮退していた正孔帯は重い正孔帯と軽い正孔帯の二つの二重縮退バンドに分裂するため、電子状態と正孔の有効質量は変化する²⁾。Ahn などは⁵⁾、 $k=0$ での軽い正孔の有効質量が負であることを取り入れた $k \cdot p$ 摂動論を用いて、歪を含む CdZnSe 量子井戸における価電子帯の構造を計算している。また、Huang と Jain は、格子歪が引き起こすエネルギーバンドギャップの変化と重い正孔、軽い正孔の有効質量の変化を計算し、励起子遷移に基づいたレーザ利得に与える圧縮歪の影響を調べている⁶⁾。このように、格子歪に伴うバンド構造や電子状態の変化が、量子井戸構造における自然放光および誘導放光に与える影響を理解することは非常に重要である。

本論文では、 $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ 多重量子井戸構造に関して、スピン軌道相互作用を取り入れたハミルトニアンを使って得られる $k=0$ での価電子帯および伝導帯の電子状態を調べ、外部一軸性圧縮応力がバンド構造に与える影響を計算した。次に、この試料を光励起したときに観測される自然放光と誘導放光の外部一軸性圧縮応力による影響を測定し、前で得られた計算結果とあわせて検討を行った。

2. 実験装置と実験方法

測定には、減圧 MOCVD により作製された $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ 多重量子井戸試料を用いた⁷⁾。試料の構造は、Fig.1に示したように基板として GaAs (100)面を用い、その上に ZnSSe バッファ層を成長させた後、 $\text{Cd}_{0.02}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}$ 混晶量子井戸層の膜厚 (L_w) を 2 nm, $\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ 障壁層の膜厚 (L_b) を 5 nm で 150 周期積層させている。

この試料に対して、液体窒素温度 (77 K) における自然放光スペクトルおよび誘導放光スペクトルの外部一軸性応力効果の測定を行った。この測定は、圧縮応力を約 2 kbar まで加えることができる装置を用いて行われた。外部一軸性応力は、Fig.2に示されるように、試料に対して $\langle 110 \rangle$ 方向に印加された。自然放光スペクトルの測定では、励起光源として He-Cd レーザ(励起波長 325 nm, 励起密度 5 mW/cm²)を用いて行

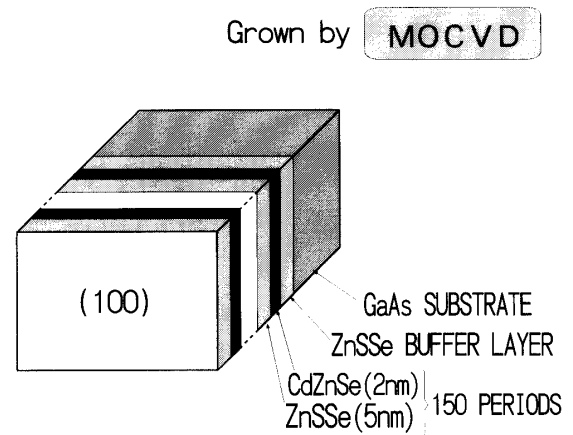


Fig.1. $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ multiple quantum well (MQW) structure.

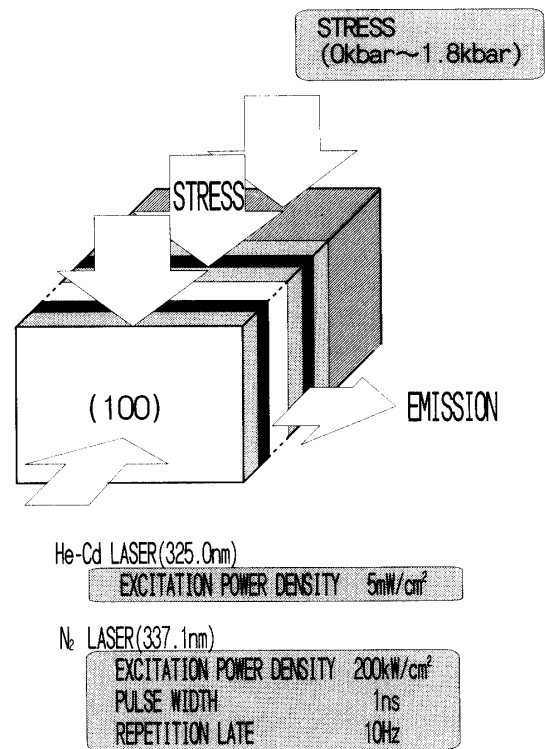


Fig.2. The schematic diagram of the external uniaxial stress experiment for a $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ MQW.

われ、試料表面から光励起したときの試料表面からの光出力を測定した。また、誘導放光スペクトルは、励起光源として N_2 レーザ(励起波長 337.1 nm, 励起密度

200 kW)を用いて行われ、自然放出光スペクトルの測定で用いたものと同じ試料を共振器の長さ1 mmに劈開し、試料表面から光励起したときの試料端面(劈開面)から発光を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 外部一軸性圧縮応力によるバンド構造の変化

Fig.3に示したのはCd_{0.20}Zn_{0.80}Se/ZnS_{0.04}Se_{0.96}多重量子井戸試料のバンド構造の計算結果である。図に示したように、CdZnSe混晶量子井戸における価電子帯は、外部圧縮応力を加えない状態でも格子不整合による二軸性圧縮歪(ε=2%)によって重い正孔と軽い正孔に分裂している。図中のΔE_{hh-1h}はk=0でのそれらのエネルギー差を表しており、ΔE_{hh}、ΔE_cはそれぞれ重い

正孔および伝導帯に対するバンドオフセットを示している。小野寺、田口らは、Cd_{0.20}Zn_{0.80}Se/ZnS_{0.04}Se_{0.96}歪量子井戸の様々な井戸幅(L_w)におけるΔE_{hh}、ΔE_c、ΔE_{hh-1h}の値を計算している⁸⁾。井戸幅2 nmの場合のΔE_{hh}、ΔE_c、ΔE_{hh-1h}の値はそれぞれ92.5 meV、168.2 meV、70 meVと見積もられている。

次に、<110>方向に外部圧縮応力を印加した場合のバンド構造の変化について考える。外部応力がない状態を基準にして、<110>方向から外部応力を加えたときの重い正孔帯、軽い正孔帯および伝導帯のエネルギーシフト量dE_{vh}、dE_{vl}、dE_cは次の式で表される。

$$dE_{vhh} = dE_{av} + dE_{hh} \quad (1)$$

$$dE_{vlh} = dE_{av} + dE_{lh} \quad (2)$$

$$dE_c = dE_{ac} \quad (3)$$

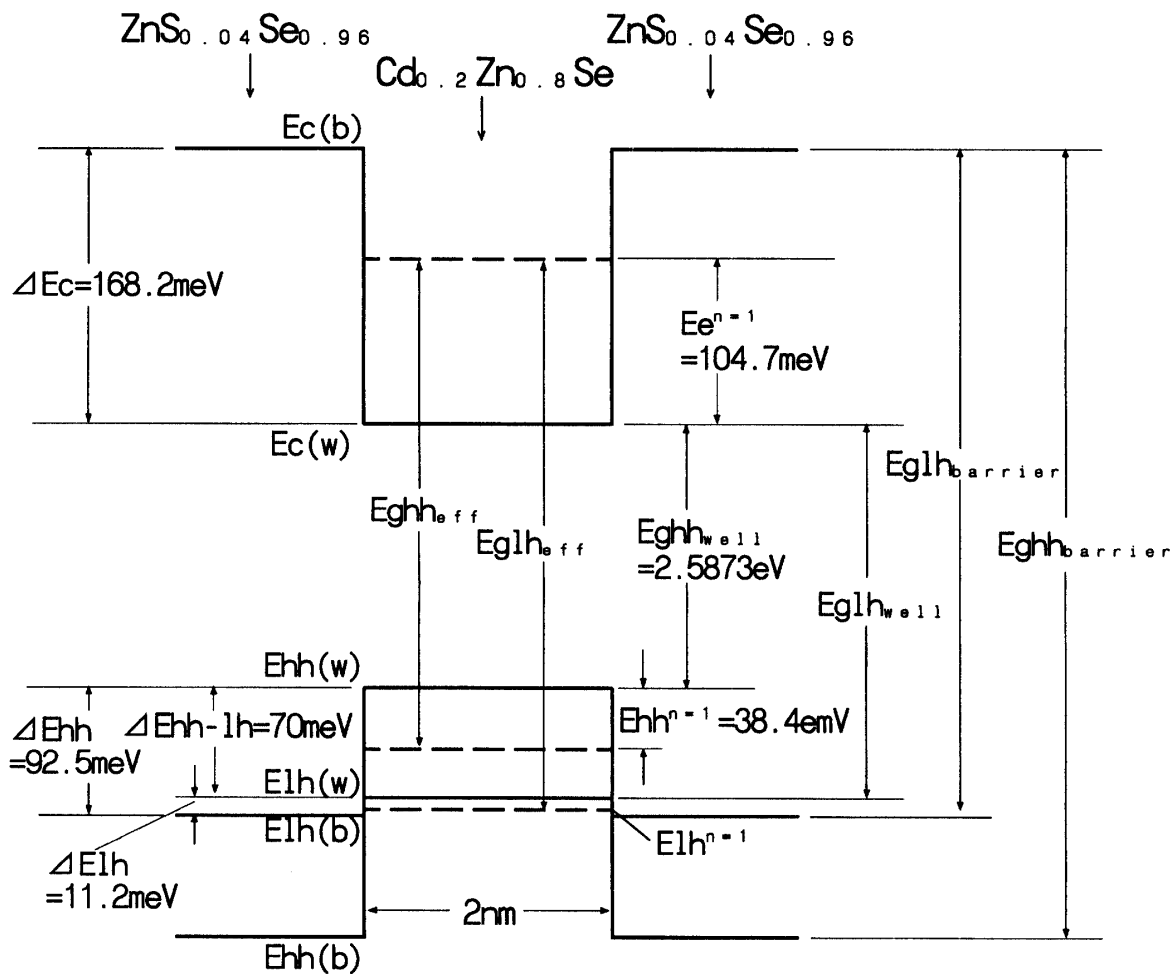


Fig.3. Band lineups and energy levels for electron, heavy-hole, and light-hole quantum state in a Cd_{0.20}Zn_{0.80}Se/ZnS_{0.04}Se_{0.96} MQW.

<110> 方向の応力は一軸性応力成分と静水圧成分に分解できるが、ここにおける dE_{av} と dE_{ac} は、静水圧が加わることによって起こる価電子帯頂上および伝導帯底の平均エネルギーの変化であり、次の式で与えられる。

$$dE_{av} = a_v(S_{11} + 2S_{12})X \quad (4)$$

$$dE_{ac} = a_c(S_{11} + 2S_{12})X \quad (5)$$

ここで、 a_v , a_c は価電子帯および伝導帯の静水圧変形ポテンシャル定数である。また、 dE_{hh} と dE_{lh} はそれぞれ重い正孔帯と軽い正孔帯のエネルギー変化量を表しており、次のような式で与えられる。

$$dE_{hh} = \sqrt{\delta E_{110}^2 + E_d^2} \quad (6)$$

$$dE_{lh} = -\sqrt{\delta E_{110}^2 + E_d^2} \quad (7)$$

$$\delta E_{110} = b(S_{11} - S_{12})X \quad (8)$$

$$\delta E_d = \frac{d}{2} S_{44}X \quad (9)$$

ここで、 b , d は価電子帯の変形ポテンシャル定数、 X は外部応力の値である。また、 S_{11} , S_{12} , S_{44} は CdZnSe 混晶の弾性歪定数で、弾性率 C_{11} , C_{12} , C_{44} と次の関係にある。

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} + 2S_{12})(S_{11} - S_{12})} \quad (10)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} + 2S_{12})(S_{11} - S_{12})} \quad (11)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (12)$$

Table 1. Physical Parameters

| | Cd _{0.20} Zn _{0.80} Se | ZnS _{0.04} Se _{0.96} |
|------------------------------|--|--|
| 弾性定数 | | |
| C_{11} (N/m ²) | 7.942×10^{10} | 8.839×10^{10} |
| C_{12} (N/m ²) | 4.910×10^{10} | 5.071×10^{10} |
| C_{44} (N/m ²) | 3.438×10^{11} | 3.98092×10^{11} |
| 変形ポテンシャル | | |
| a_v (eV) | 1.65 | 1.69 |
| a_c (eV) | -4.17 | -4.165 |
| b (eV) | -1.12 | -1.17 |
| d (eV) | -5.9 | -5.88 |

よって、外部応力に対する CdZnSe 量子井戸層におけるバンドギャップの変化量 dE_g は、重い正孔帯頂上のエネルギー変化量と伝導帯底のエネルギー変化量を考慮して、次の式で与えられる。

$$dE_g = dE_c - dE_{vhh} \quad (13)$$

以上の結果と Table.1 に示したバンドパラメータを用いると、外部応力に対する $k=0$ での重い正孔帯、軽い正孔帯および伝導帯の変化量が計算でき、CdZnSe 井戸層のバンドギャップの変化量がわかる。Fig.4 に外部圧縮応力に対する量子井戸層の重い正孔帯、軽い正孔帯

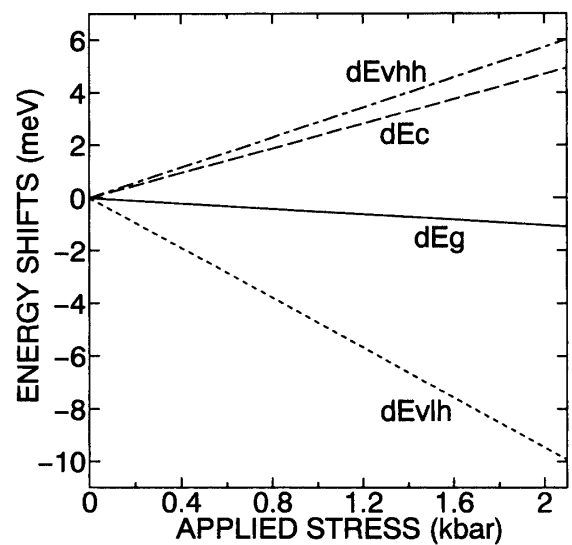


Fig.4. Energy shifts of heavy-hole band (dE_{vhh}), light-hole band (dE_{vh}), conduction band (dE_c), and energy bandgap (dE_g) in a Cd_{0.20}Zn_{0.80}Se/ZnS_{0.04}Se_{0.96} MQW.

および伝導帯のエネルギー変化量、さらにバンドギャップの変化量の計算結果を示した。この図より外部圧縮応力の増加に伴い、軽い正孔帯は低エネルギー側に移動し、重い正孔帯と伝導帯は高エネルギー側に移動することがわかる。例えば、外部圧縮応力1 kbar の時、量子井戸層の重い正孔帯は約3 meV 高エネルギー側に移動し伝導帯は約2meV 高エネルギー側に移動するため、結局、CdZnSe 量子井戸層におけるバンドギャップは約1meV 減少する。これらのバンドギャップの変化を図式化すると Fig.5 のようになる。同時に Fig.5 には、ZnSSe 障壁層におけるバンドの変化も示してある。

3.2 外部一軸性圧縮応力下における自然放出スペクト

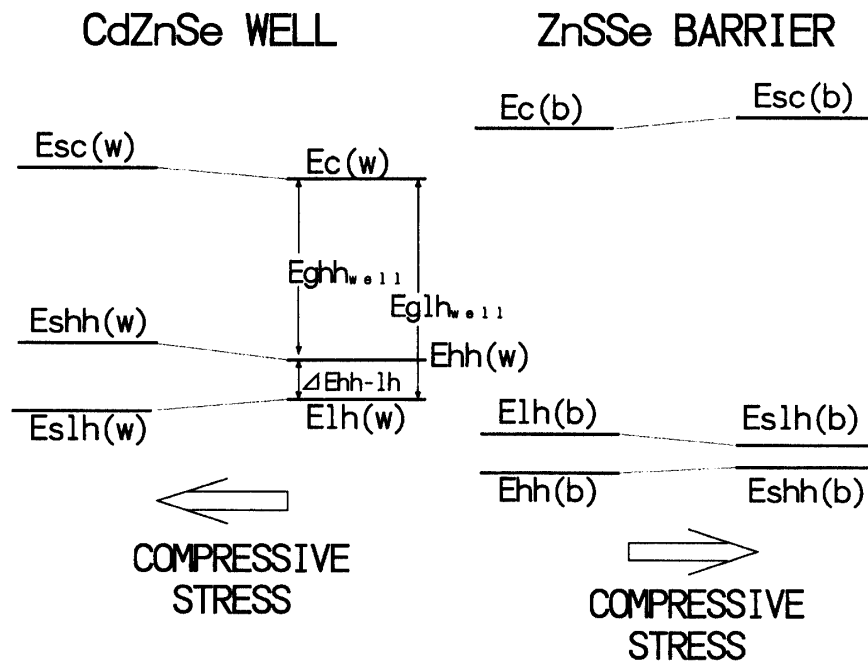


Fig.5. Schematic band lineups in a compressively strained $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ under external uniaxial stress along $\langle 110 \rangle$ axis.

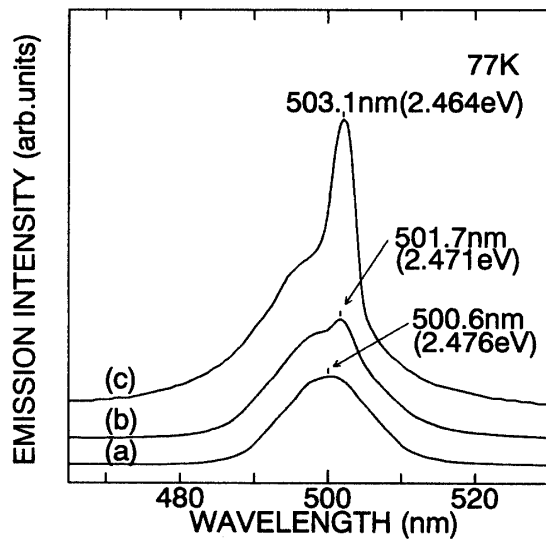


Fig.6. Stimulated emission spectra observed at 77 K from a $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ MQW under different excitation power densities: (a)100, (b)160, and (c)200 kW/cm^2 .

ルと誘導放出光スペクトル

Fig.6には、77Kでの三種類の異なる励起光強度[(a) 100, (b)160, (c)200 kW/cm^2]に対する試料端面か

らの発光スペクトルを示している。160 kW/cm^2 を越えたあたりから、自然放出光スペクトルの低エネルギー側に新しく鋭い発光ピークが現れるようになる。この発光は励起光強度の増加に伴い、その発光強度が非線形に増加することから誘導放出光であると考えられる。そのピークは、自然放出光スペクトルのピークより約2nm低エネルギー側の503nmに位置する。次に、この誘導放出光の外部一軸性圧縮応力効果を調べた。

Fig.7は、励起光強度が200 kW/cm^2 において観測された誘導放出光に対して、外部応力を全く加えてないとき(破線)と1.6kbar加えたとき(実線)のスペクトルの変化を示している。ここで注意することは、 $\langle 110 \rangle$ 方向の外部応力の増加に伴い誘導放出光のピークは長波長側、すなわち低エネルギー側に移動していることである。Fig.8中の白丸は、外部一軸性圧縮応力に対する誘導放出光スペクトルのピークエネルギーの測定結果を示しており、破線はそれらの測定結果に対して最小二乗フィットして得られたものである。また、黒丸は自然放出光スペクトルのピークエネルギーの測定結果を示しており、実線の傾きは、Fig.4の計算結果から得られた外部圧縮応力に対するバンドギャップの変化量を表している。外部一軸性圧縮応力の増加に伴い、自然放出光スペクトルと誘導放出光スペクトルのピークはどちらも低エネルギー側に移動している。ここで、

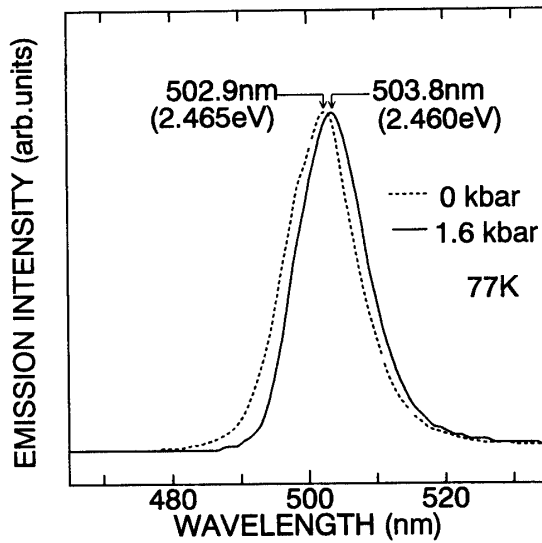


Fig.7. Stimulated green-blue emission under compressive stress. The stimulated emission peak appearing in the vicinity of 503 nm moves towards longer wavelength side with increasing uniaxial compressive stress along $\langle 110 \rangle$ axis. Its energy shift (about 5 meV at 1.6 kbar) was much larger than that of spontaneous emission.

自然放出光におけるその移動量は極めて小さく、バンドギャップの変化量によく一致しており、外部一軸性圧縮応力による自然放出光スペクトルのピークの移動はエネルギーバンド構造の変化に対応したものであると考えられる。しかしながら、誘導放出光スペクトルのピークの低エネルギー側への移動量は、自然放出光のそれに比べて非常に大きく、これは外部応力によるエネルギーバンド構造の変化だけでは説明できない。

光ポンピングによってワイドギャップII-VI族量子井戸から観測される誘導放出光の起源については、いくつかの説がある^{9),10)}。特に、三元混晶を量子井戸層に用いた構造では、混晶量子井戸内の組成の揺らぎや膜厚の揺らぎに起因した励起子状態の不均一広がりが存在し、その不均一広がりの低エネルギー側への励起子の局在化が誘導放出機構に関与していると考えられている⁹⁾。Fig.6に示したスペクトルからわかるように、この誘導放出光は自然放出光の長波長側に位置しており局在励起子が関与したものであると考えられる。従って、外部一軸性圧縮応力に伴う誘導放出光スペクトルの低エネルギー側への移動は、一軸性圧縮応力に伴う局在励起子の状態の変化に起因したものであると考えられる。

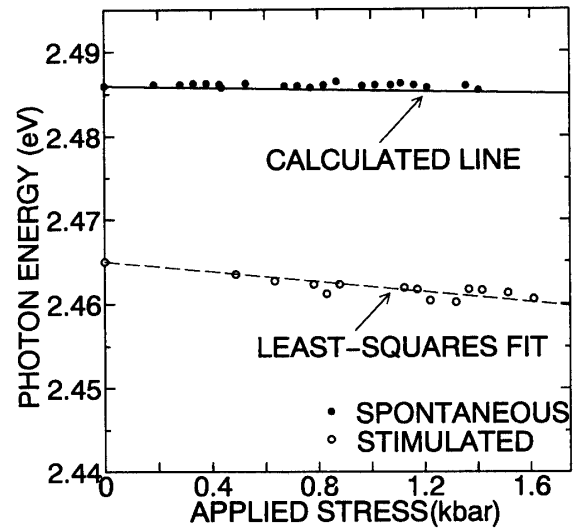


Fig.8. Changes in the photon energy of both spontaneous and stimulated emission peaks as a function of external uniaxial stress along $\langle 110 \rangle$ axis. The calculated solid line fits with the experimental points observed in the spontaneous emission. The dashed line is a linear least-squares fit to the experimental points observed in the stimulated emission.

しかしながら、その物理的機構に関しては現在のところ解明されておらず、今後、外部一軸性圧縮応力依存性に関するより詳細な研究が必要であると考えられる。

4. 結 論

我々は、格子歪に伴うバンド構造や電子状態の変化が、量子井戸から観測された自然放出光および誘導放出光に与える影響を理解するために、格子不整合による圧縮歪を内蔵した $\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.04}\text{Se}_{0.96}$ 多重量子井戸(井戸層 $L_w=2\text{nm}$, 障壁層 $L_b=5\text{nm}$)に関して、外部からさらに一軸性圧縮応力を印加したときに観測される自然放出光及び誘導放出光の変化を測定した。その結果、自然放出光の変化は、外部一軸性圧縮応力によるエネルギーバンド構造の変化によって説明できた。しかしながら、誘導放出光の変化は自然放出光の変化とは異なりエネルギーバンド構造の変化だけでは説明できなかった。本測定で観測された誘導放出光は、局在励起子が関与したものであると考えられ、外部一軸性圧縮応力に伴うその誘導放出光スペクトルの変化は一軸性圧縮応力による局在励起子のエネルギー状態

の変化に起因したものであると考えられる。

5. 参考文献

- 1) N.Nakayama, S.Itoh, H.Okuyama, M.Ozawa, T.Ohata, K.Nakano, M.Ikeda, A.Ishibashi and Y.Mori, Electron.Lett., 29(1993)2194.
- 2) J.Singh, Semiconductor Optoelectronics, Physics and Technology (McGraw-Hill, 1995).
- 3) D.Tekete, K.T.Chen, J.M.Ballantyne and L.F. Eastman, Appl.Phys.Lett.49(1986) 1659.
- 4) E.Yablonovitch and E.O.Kane, IEEE J.Light Technol.LT-4(1988)504.
- 5) D.Ahn, T.K.Yoo and H.Y.Lee, Appl.Phys.Lett. 59(1991)2669.
- 6) W.Huang and F.C.Jain, Appl.Phys.Lett. 66(1995)1596.
- 7) T.Taguchi, Y.Kawakami and Y.Yamada, Physica B 191(1993)23.
- 8) C.Onodera and T.Taguchi, Surf. Science 15 (1994)56(in Japanese).
- 9) A.V.Nurmikko and R.L.Gunshor, J.Lumi. 52(1992)89.
- 10) Y.Yamada, Y.Masumoto and T.Taguchi, Physica B 191(1993)83.

(平成7年10月11日受理)