

論文内容の要旨

半導体における高密度光励起キャリアの超高速分光

永井 正也

半導体において光励起によって生成された電子と正孔が集団としてどのように振る舞うかを知ることは半導体を用いた光エレクトロニクスの素子の限界を追求する上で必須の課題である。一般にキャリア間には強いクーロン相互作用が働くために、光励起キャリアのとりうる状態は温度と密度によって多様に変化する。低密度では電子と正孔はクーロン相互作用によって結合し励起子を形成することが知られている。励起子間距離が励起子のボーア半径 a_B 程度になると、クーロン相互作用は遮蔽されるため励起子としては不安定になり、電子と正孔はプラズマ状態 (EHP) として金属的に振る舞う。これは励起子系における金属-絶縁体転移であり、「励起子モット転移」と呼ばれる。このような高密度電子正孔系は、低温ではさまざまな量子縮退現象が見られることが予想される。例えば励起子は近似的にボゾンとして振る舞うので、低温で希薄領域ではボース・アインシュタイン凝縮が生じることが予想される。またより高密度にすると水と水蒸気が相分離するように励起子ガスとプラズマも相分離し電子正孔液滴 (EHD) が生じることがある。

このような電子正孔凝縮系の研究は波長可変レーザーが普及した 1970 年代より盛んに行われてきた。光励起によって電子と正孔の密度を自由に変えることが出来ることから、多体粒子の現象を広い密度領域にわたって系統的に調べることが出来るからである。また系の非線形性を利用した光学素子など応用への期待もある。しかしこのような高密度系の問題は現在もまだ未解明のものも多い。特に直接遷移型半導体では有限の寿命により系が非平衡となることから、寿命よりも短い超短パルス光でキャリアを生成し時間軸上でどのように振る舞うかを調べる事が重要である。

近年の超短パルス光技術の進歩により、波長やパルス幅を自由に制御できるようになった。これにより励起エネルギーを自由に変えることができ、また広帯域での過渡光学応答の検出も可能となった。このような実験技術の進歩をふまえて、超短パルス光を用いて低温のプラズマを直接生成する方法を探求し、それを用いてプラズマ周波数近傍の電磁波応答による高密度電子正孔集団運動を直接観測することを試みた。本論文ではまず半導体におけるプラズマ周波数近傍のサブピコ秒ポンププローブ分光によって光励起キャリアのダイナミクスをどこまで明らかにすることが出来るかを調べ

る。次に励起子の束縛エネルギーが大きな CuCl において、余剰エネルギーの小さな励起子共鳴励起によって低温のプラズマが実際に生成したかどうかについて調べ、どのように振る舞うかを明らかにする。また、同様に励起子の束縛エネルギーの大きな間接遷移型半導体であるダイヤモンドにおいて、電子線励起に比べて余剰エネルギーの小さな光励起によって低温のプラズマが生成したかについて調べる。

本論文は以下のような構成となっている。

第1章は序論として、半導体中の光励起された高密度電子正孔系のこれまで研究を述べ、本研究の位置付けや目的および構成について述べる。

第2章では本研究を理解する上で必要な基礎的事項、及びこれまでの半導体における光励起で生成された高密度電子正孔系の研究について述べる。

第3章では本論文で行った広帯域フェムト秒ポンププローブ分光及びフェムト秒発光時間分解測定の実験装置について述べる。

第4章では典型的な半導体である GaAs、Si において中赤外領域のポンププローブ分光の実験について述べる。そしてプラズマ周波数近傍の反射スペクトルからキャリアの空間的ダイナミクスを明らかにする。

第5章では CuCl において励起子共鳴励起における低温 EHP の生成について述べ、発光の時間分解測定及びプラズマ周波数近傍の反射率測定について述べる。

第6章ではダイヤモンドにおける電子正孔液滴の観測について述べる。

第7章ではこれらの実験の結論と今後の課題について述べられている。

本研究で行った半導体における高密度光励起キャリアの超高速分光を通じて以下のような新たな知見を得ることが出来た。

半導体中の光励起されたキャリアはそのバンド内での集団運動によって特徴的な低エネルギー領域での電磁波応答を示す。そこでまず典型的な半導体を光励起し中赤外領域の波長可変の超短パルスを用いたポンププローブ分光を行ってその過渡反射スペクトルを調べた。その結果、励起直後にプラズマ周波数より高エネルギー側で反射率が減少、低エネルギー側で反射率が増加し、また時間とともにキャリア密度の減少に応じてプラズマ周波数が低エネルギーシフトする振る舞いを観測した。ここで反射率の極小値に注目すると、GaAs では時間とともに極小値は増加するのに対し、Si の紫外線励起の場合は逆に減少している。これはプラズマ周波数に対応する波長 λ_p とキャリアの試料内の厚み方向の分布長 D^* の比 λ_p/D^* の時間発展が再結合過程 (GaAs) と拡散過程 (Si) とで異なることで容易に説明出来る。

このような光励起キャリアのバンド内での集団運動を発光などのバンド間遷移の光学応答と合わせて調べれば、電子正孔系の低温での振る舞いを詳しく調べることが出来る。そこでまず直接遷移型半導体において低温高密度電子正孔系について考える。直接遷移型半導体において低温の EHP を直接生成するには、余剰エネルギーの小さな励起子共鳴励起を行いプラズマへの「励起子モット転移」を起こさせることによって実現できるのではないかと考えた。このような励起子を經由する生成方法は励起子の束縛

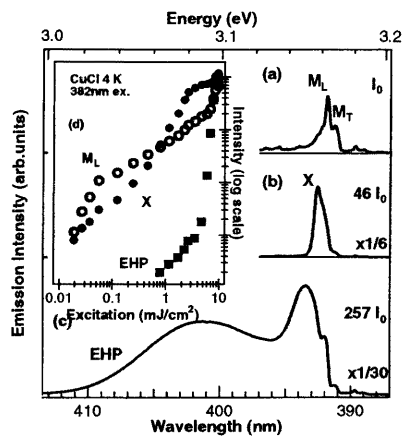


図 1: 励起子共鳴強励起における CuCl の発光スペクトル ($I_0 = 0.02 \text{ mJ/cm}^2$)。 (d) はそれぞれの発光強度の励起光強度依存図。

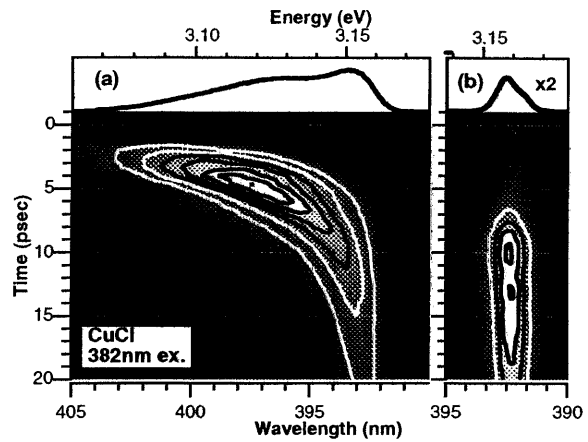


図 2: 励起子共鳴強励起における CuCl の発光の時間分解スペクトル。励起光強度は (a) 3 mJ/cm^2 , (b) 1.1 mJ/cm^2 。

エネルギー E_{ex} が非常に大きな物質で行うことが有効であり、CuCl ($E_{ex} = 213 \text{ meV}$) に注目した。そこで気相成長法によって作成された高純度の CuCl 薄片単結晶 (厚さ数十 μm) を用いて超短パルス光によって励起子共鳴強励起を行い電子と正孔のダイナミクスを調べた。まず発光スペクトルを測定した結果 (図 1)、弱励起下においては励起子分子発光がみられ、強励起下においては低エネルギー側にスペクトル幅の広いプラズマ発光が見られた。しかし中間的励起光強度領域において励起子分子発光帯の低エネルギー側においてスペクトル幅の狭い発光バンド (X バンド発光帯) が励起光強度に対して非線形に立ち上がるのを観測した。この発光の起源を調べるために光カーゲート法による発光のサブピコ秒時間分解測定を行ったところ (図 2)、有限の遅延時間の後に発光が立ち上がった後、発光は時間とともにスペクトル幅を狭めながら高エネルギー側にシフトし 10 ps 程度で X バンド発光帯に収束することが分かった。これらはバンド間励起で見られたの結果とは明らかに異なっている。

このような発光の励起エネルギー依存性は生成された EHP の初期温度の相違によるものと考えられる。しかし発光から解釈されたキャリアダイナミクスには曖昧さが残る。そこでより直接的に自由キャリアの状態を検出するために、プラズマ周波数近傍の電磁波に対する応答を調べた。その結果 (図 3)、励起直後にはプラズマに起因する反射スペクトルが見られたのだが、反射率変化の符号が変わるエネルギーが時間とともに低エネルギーシフトし、0.2 eV 付近に収束することが分かった。これはあるエネルギー以下にはプラズマ周波数が下がらないことを示している。また低エネルギー側の反射率変化が時間とともに減少するという結果は、プラズマが空間的に一様分布しているというよりもむしろ「部分的」に電子正孔対がイオン化しているを示している。そこで金属相と絶縁相とが λ_p よりも小さなスケールで分離している場合の有

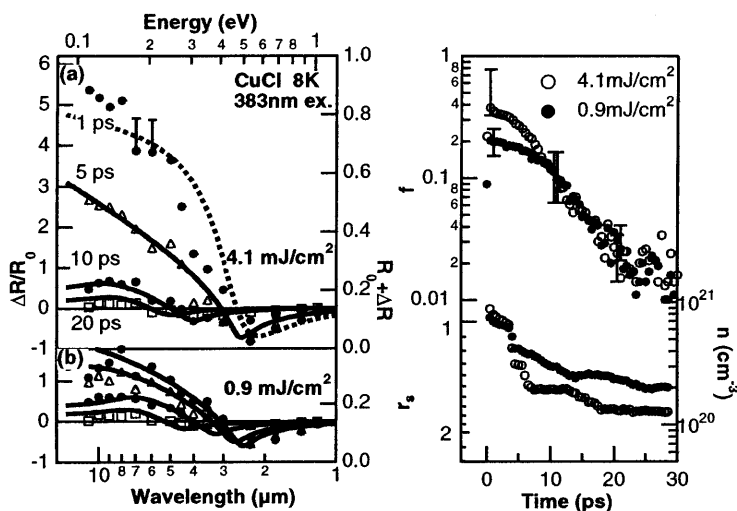


図 3: 励起子共鳴強励起における CuCl の中赤外領域の過渡反射スペクトル。

図 4: 図 3 より見積もった金属相の占有体積比 f と金属相のキャリア密度 n 。

効誘電率を用いてスペクトルを計算するとおおよそ実験結果を再現した。用いたパラメータを時間軸上でプロットしてみると (図 4)、励起直後はプラズマの体積と密度は時間とともに減少するのだが、10 ps 以降においては密度が $\approx 1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でほぼ一定となっていると言える。発光スペクトルの時間分解測定において 10 ps 以降スペクトル形状があまり変化しないことを考えると直接遷移型半導体において電子正孔液滴のような安定したプラズマが形成されたことを強く示唆している。

一方、間接遷移型半導体においても励起子の束縛エネルギーの大きな系で高温でも興味ある高密度現象が見られることが予想される。そこで Ge や Si と似たバンド構造を持ち、 $E_{ex} = 80 \text{ meV}$ と大きなダイヤモンドに注目した。バンドギャップが大きいために電子線励起がよく用いられているのだが、余剰エネルギーの小さなバンド端近傍の光励起によって低温の電子正孔が生成していないか考えた。そこで発光スペクトルを測定しところ、弱励起下では励起子に起因する発光帯が観測されるのだが、励起光強度を上げるにつれ低温 ($< 130 \text{ K}$) においては 5.16 eV を中心とするスペクトル幅の広い発光帯が新たに現れた。しかし高温 ($> 135 \text{ K}$) になるとこのような分離した発光帯は観測出来ず、励起子発光の低エネルギー側に裾が伸びる形で発光が現れている。また発光の時間分解測定を行うと、低温ではスペクトル形状が時間がたってもほとんど変化しないのに対し、高温ではスペクトル形状が時間とともに高エネルギー側にシフトしかつそのスペクトル幅が小さくなっている。間接遷移型半導体のスペクトル形状はキャリアのバンド内の分布を直接反映していることから、低温では液滴が形成していることを表している。この発光スペクトル形状を数値的に解析すると液滴密度は $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、バンドギャップエネルギーやオージェ過程で決まる液滴内のキャリアの寿命 (1.3 ns) もおおよそ理論と一致している。

以上のように、本研究では余剰エネルギーの小さな励起によって低温の光励起キャリアを生成することを試みた。そしてフェムト秒パルスを用いた分光によってキャリアのバンド間、バンド内運動の光学応答を調べ、低温光励起キャリアのダイナミクスを詳しく調べることができた。