Ge アクセプター準位のテラヘルツ非線形分光

向井佑 [A],永井正也 [B],廣理英基 [C,D],田中智子 [C,D],田中耕一郎 [C,D]
京大理 [A],阪大基礎工 [B],京大 iCeMS[C], CREST(JST)[D]

Non-linear Terahertz Spectroscopy of Accepters in p-Ge

Y. Mukai[A], M. Nagai[B], H. Hirori[C,D], T. Tanaka[C,D] and K. Tanaka[C,D]
[A] *Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University*
[B] *Graduate School of Engineering Science, Osaka University*
[C] *CREST, Japan Science and Technology Agency*
[D] *Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*

Abstract

We report on the field ionization process of accepters in p-Ge under intense terahertz (THz) electric field. Broadening of the accepter absorption lines followed by disappearance is observed below 10 kV/cm. In the strong field limit, one can see clearly Drude dispersion. This implies that the THz field ionization takes place quite faster than 1 ps.

1. はじめに

IV族半導体中のドナーやアクセプター準位は10 meV程度の束縛エネルギーをもつことから、テラヘルツ周波数域における光伝導型検出素子等に利用されてきた。この周波数域における不純物半導体の光伝導性の研究は非線形領域を含め数多く報告されているが[1~4]、その多くは定常(cw)~ナノ秒(ns)パルスレーザーを使ったものであり、より短い時間領域での光学応答に関する研究は未だ十分になされてない。

近年では自由電子レーザー(8.29THz)を用いた高強度テラヘルツパルスによるn型半導体Si:Pの不純物準位間コヒーレント 制御が報告されており[5]、量子状態の高速光制御といった側面からも、ピコ秒(ps)以下の時間領域での非線形光学応答に対し興味が集まっている。

p 型半導体Ge:Ga は n 型 Si に比べ、より低周波側(2 THz周辺)に強い不純物吸収を示す[6]。この周波数帯域では近年テーブルトップのテラヘルツ光源による高強度化が達成されている。本研究では高強度テラヘルツ電場下でのGe:Ga内束縛キャリアのダイナミクスを探ることを目的とした。実験では高強度テラヘルツパルスの吸収スペクトルの強度依存変化を調べ、テラヘルツ電場が誘起するキャリアの非線形応答を調べた。吸収スペクトルの顕著な電場強度依存性から、高強度パルス照射下では大部分の束縛キャリアがイオン化することがわかった。高強度テラヘルツレーザーに対するコヒーレント過渡応答や非線形光伝導性を評価する際には、このような束縛キャリアのイオン化過程に関する情報は極めて重要である。

2. 実験方法と試料

実験には厚さ500μm, Gaアクセプター密度

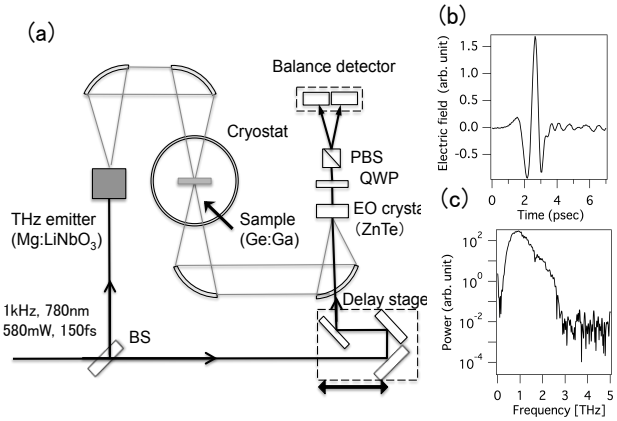

図 1 (a)THz-TDS の光学系,$LiNbO_3$ 発生させたテラヘルツパルスの(b)電場時間波形,(c)パワースペクトル

~10^{15}/cm^3 のp型Ge半導体結晶を用いた。透過配置テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)により、この試料の吸収スペクトルの入射電場強度依存性を測定した。

THz-TDSではサンプル位置通過後のテラヘルツパルスの電場波形を測定することで、そのパワースペクトルを求める。試料の有無によるスペクトルの変化からテラヘルツ帯域における透過率を求めることができる。

高強度テラヘルツパルスの発生にはパルス面を傾斜させた光パルスの$LiNbO_3$結晶内光整流効果[7,8]を用いた。サンプル位置でのパルス強度は$LiNbO_3$結晶直後に配置したワイヤーグリッド偏光子ペアの回転により調整される。入射するテラヘルツパルスの電場成分は結晶の[100]方向に直線偏光している。サンプル位置通過後のテラヘルツ電場波形はZnTe結晶を使ったEOサンプリング法により測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 不純物キャリアの温度変化

図2は室温(T=293K)と低温(T=9K)におけるGe:Gaの線形吸収スペクトルである。測定に用いたテラヘルツパルスの電場強度は後述する束縛キャリアのイオン化を引き起こす電場閾値(~7 kV/cm)に比べ十分小さい。低温においては2つの鋭い吸収ピークが観測される。これらの吸収ピークは束縛キャリアの不純物準位間光学遷移に起因しており、それぞれ2.06THz が (8+0)→(8-02) 遷移 ,2.2THz が (8+0)→(7-0)遷移に対応する。一般に不純物半導体のテラヘルツ帯域における光学応答は不純物イオンにトラップされた束縛キャリアの不純物準位間遷移と、熱的に連続帯へ励起された自由キャリアの寄与を考慮したDrude-Lorentz modelで表すことができる。

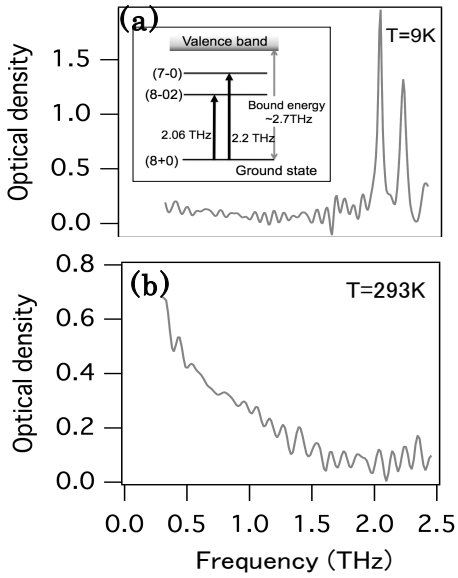

図 2 Ge:Ga の線形吸収スペクトル (a)T=9K,(b)T=293K.
挿入図は不純物準位と吸収ピークに対応する光学遷移

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_b+\frac{\omega_p^2}{-\omega^2-i\omega/\tau}+\frac{e^2N_b}{m_h^*\varepsilon_0}\sum_i\frac{f_i}{\omega_i^2-\omega^2-i\omega\gamma} \quad (1)$$

$$\omega_p=\sqrt{\frac{N_f e^2}{m_h^*\varepsilon_0}} \quad (2)$$

ここでω_iとf_i は iでラベルされるローレンツ振動子の共鳴周波数および振動子強度, m_h^* はホールの状態密度有効質量, N_f ,N_bはそれぞれ自由キャリアおよび束縛キャリア密度, ω_pはプラズマ周波数である。図2,3の吸収スペクトルは背景誘電率(ε_b~15)から見積もったフレネル反射損失分を差し引いた値を示している。

低温ではほぼ全てのキャリアが不純物イオンに束縛されているため式(1)のローレンツ項のみで実験結果を再現することができる。一方、試料の温度が室温まで上昇するとこれらの吸収ピークは消失し、替わって低周波側での吸収成分の増加がみとめられる。この結果は低温下で不純イオンの束縛ポテンシャルにトラップされていたキャリアが、室温においては連続帯へ熱的に励起され、自由キャリアとして存在していることを示す。したがって室温での吸収スペクトルは自由電子の光学応答を記述する式(1)第2項のDrude項で再現される。

3.2 テラヘルツ透過スペクトルの非線形性

次に低温での吸収スペクトルの入射電場強度依存性を図3にしめす。入射パルスの電場最大値が1.6kV/cmの低強度極限では図2(a)の線形スペクトルと同様、不純物遷移による吸収ピークが見られるが、入射電場の最大値が増加するにしたがい吸収ピークのブロードニング、それに続くピークの消失と低周波側での吸収成分の増加が観測された。この変化はは図2に示した線形スペクトルの温度変化に

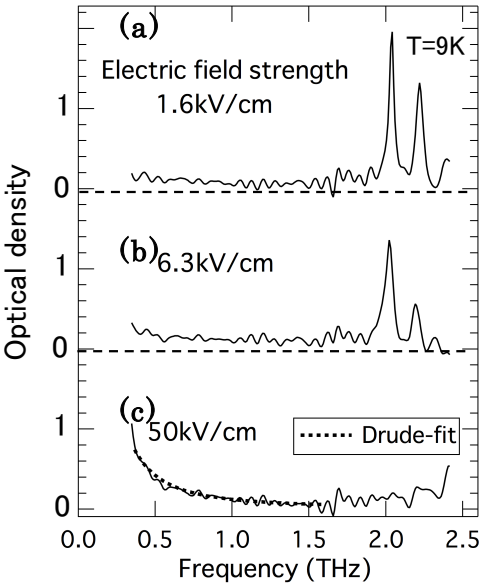

図 3 Ge:Ga 吸収スペクトルの入射電場強度依存性.グラフはそれぞれ入射電場の最大振幅が(a)1.6kV/cm,(b)6.3kv/cm,(c)50kV/cm のときの光学密度をあらわす。試料の温度はいずれも T=9K に保たれている

酷似しているが、試料に吸収されるテラヘルツパルスのエネルギー量から、予想される試料の温度変化は50μK程度であり、束縛キャリアの熱的イオン化は生じない。したがって高強度テラヘルツパルス照射下では非熱的な光学過程により束縛キャリアがイオン化しているものと考えられる。低温Ge:Ga中の自由キャリアが不純物イオンとの再結合に要する時間は数ns[1]と、テラヘルツパルスの入射間隔 1 ms に比べ十分に短い。したがって図に示した吸収スペクトルの変化は1回のパルス照射の結果として生じたキャリアの状態変化を反映している。高強度極限では、Drudeモデルを使ったフィッティングから見積もった自由キャリア数($f_p=\omega_p/2\pi$~0.16 THz, N_f~10^{15}/cm^3)はアクセプター密度と同程度であるため、ほぼ全ての束縛キャリアがイオン化しているものと考えられる。

図4では吸収スペクトルの変化を詳細に調べるため、束縛キャリアと自由キャリア、それぞれの吸収に対応する周波数帯での光学密度積分値を入射電場強度に対してプロットした。この結果からおよそ電場強度 8 kV/cm を閾値として不純物吸収ピークの消失と低周波数帯での吸収増加が始まることがわかる。二つの変化が同時に現れることは束縛キャリアのイオン化がスペクトル変化の要因であることを反映している。

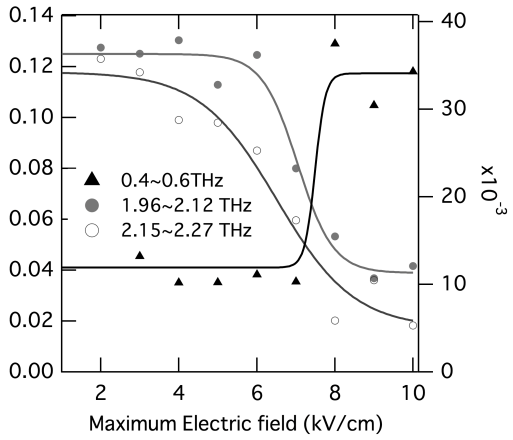

図 4 束縛キャリアの不純物吸収に対応するピーク位置(●：1.96~2.12 THz，○：2.15~2.27 THz)と、自由キャリアの吸収成分が立ち上がる低周波数帯(▲：0.4~0.6 THz)での光学密度積算値の電場強度依存性

3.3 イオン化過程に対する考察

過去のGe:Gaに関する光伝導性の実験から、不純物束縛エネルギー(~2.7THz)以上の光子エネルギーをもつフォトンの照射により束縛キャリアの光イオン化がおこることが知られている。しかしながら、今回の実験条件ではテラヘルツパルスのパワースペクトルが2.5THz以上で急激に減少しているため、このような一光吸収による不純物-連続準位間遷移はイオン化過程にはほとんど寄与していない。非共鳴な電場成分による不純物キャリアのイオン化過程として、単色テラヘルツレーザー(周波数 0.8 THz, 強度 40kW/cm^2)照射下での多光子吸収イオン化が報告されている[2]。一方、DC電場を印可した際には変調を受けた束縛ポテンシャルからのトンネル電離が束縛キャリアのイオン化を引き起こす。今回の実験では、ピーク強度200kW/cm^2,最大電場10kV/cmをこえるシングルサイクルパルスを1psの間照射している。このような入射電場のもとでどのような物理過程がキャリアのイオン化に寄与しているかは明らかでない。

レーザー電場中での気体原子の光イオン化過程は、レーザー強度の低強度、高強度極限でそれぞれ多光子吸収とトンネル電離を用いて説明できることが知られている。レーザー強

度と束縛エネルギーから決定されるKeldyshパラメータγはその値によって、多光子吸収(γ>> 1) とトンネル電離(γ<< 1)の二つの極限を区別する。
Keldyshパラメータを半導体中の水素様な束縛状態へ適用し[3]

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \sqrt{\frac{2m_h^*\omega^2 I_p}{e^2E^2}} \qquad (3)$$

と定義する。ここでI_pは束縛エネルギー、U_pはポンデロモーティブエネルギーである。多光子吸収によるイオン化[2]がケルディッシュパラメータ γ=250~5 の強度範囲で報告されているのに対し、我々の実験では電場強度4.5 kV/cmで γ =1 となり、閾値電場 8 kV/cm以上(γ<1)ではトンネル電離が束縛キャリアのイオン化に主要な寄与を与えているものと予想される。

キャリアイオン化過程としてトンネル電離のみを考慮して、吸収スペクトルの強度依存性に対する考察を与える。IV族p型半導体中で束縛キャリアが全てアクセプター基底準位に存在すると仮定すると、電場の印可による束縛キャリア数N_Aの時間変化は

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = -\tau^{-1}(t)\cdot N_A(t) \qquad (4)$$

$$\tau^{-1}(t) = \omega\left(\frac{6\alpha}{E(t)}\right)^{2n_i^*-1}\cdot\exp\left(-\frac{\alpha}{E(t)}\right) \qquad (5)$$

であたえられる[4]。ここでE(t),τ(t)は各時刻tでの電場強度と束縛キャリアのトンネリング時間、ω,α, n_i はいずれも束縛エネルギー、ライトホールの有効質量、価電子帯のバンド構造から決定される物性値で、Ge:Gaにおいて各値を計算すると$\omega=7.3\times10^{13}$ s^{-1} , α=18 kV/cm, n_i =0.4 となる。図5はトンネリング時間の電場強度依存性(5)と測定より得たテラヘルツパルスの電場時間波形から計算したパルス透過後の束縛キャリアの残存数をプロットしたものである。束縛キャリア数の電場強度依存性は実験結果と定量的な一致をみせ、最大電場強度 5 kV/cm 以上でイオン化が急激に進行することを示している。

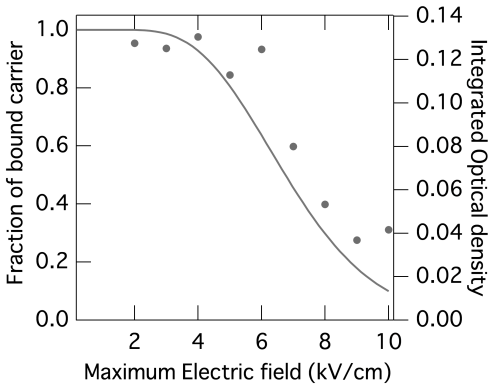

図 5 [数値計算]テラヘルツパルス透過後の束縛キャリア数変化（実線）
[実験結果] 2.06 THz 中心ピーク強度の変化（点●：図 4 に同じ）

4. まとめ

本研究ではTHz-TDSを用いてp型半導体Ge:Gaテラヘルツ吸収スペクトルの入射電場強度依存性を測定した。電場強度の増加に伴い不純物準位間の光学遷移に対応する吸収ピークの消失とDrude分散の出現が観測された。この結果は半導体中の束縛キャリアがテラヘルツ電場の誘起するトンネル電離によってイオン化したことをしめしている。このイオン化過程はシングルサイクルのテラヘルツ電場が印可される間、およそ1psという短い時間内で生じている。

参考文献

[1] F. A. Hegmann, J. B. Williams, B. Cole, and M. S. Sherwin, Appl. Phys. Lett., **76**, 3(2000)

[2] M. Leung and H. D. Drew, Appl. Phys. Lett., **45**, 6(1984)

[3] S.D. Ganichev, W. Prettl, and I.N. Yassievich, “Deep impurity-center ionization by far-infrared radiation,” Phys. Solid State 39, 1703 (1997)

[4] Hui-Quam Nie and Coon D. D, SolidStare Electron. **27,** 53 (1984)

[5] P. T. Greenland, S. A. Lynch, A. F. G. van der Meer, B. N. Murdin, C. R. Pidgeon, B. Redlich, N. Q. Vinh and G. Aeppli, , Nature **465**, 1057–1061 (2010).

[6] Rex L.JONES and P. Fisher, J. Phys. Chem. Solids **26**,1125 (1965).

[7] J.Hebling, K.Yeh, M. C. Hoffmann, B.Bartal, and K. A. Nelson, , J. Opt. Soc. Am. B **25**, B6-B19 (2008).

[8] M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. B**26,** A101 (2009).