

# GaAs/AlAs タイプ II 超格子における 電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への動的転移

古川喜彬、中山正昭

大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻

## Dynamical transition from electron-hole plasma to electron-hole droplets in a GaAs/AlAs type-II superlattice

Yoshiaki Furukawa and Masaaki Nakayama

*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka City University*

We have investigated the photoluminescence (PL) dynamics in a (GaAs)<sub>12</sub>/(AlAs)<sub>12</sub> type-II superlattice at 10 K from the viewpoint of the dynamical formation of electron-hole droplets (EHDs). From time-resolved PL (TRPL) spectra, it was found that only a broad PL band attributed to electron-hole plasma (EHP) appears in the initial time region within ~0.4 ns. The peak energy and width of the broad PL band become gradually higher and narrower with time, and then hardly depend on time after ~14 ns. From the line shape analysis of the TRPL spectra, the effective temperature of carriers contributing to the broad PL band becomes equal to that of exciton and biexciton after ~14 ns, which suggests the formation of EHDs in thermal quasi-equilibrium. Furthermore, the stability energy relative to the biexciton energy was estimated to be ~3.1 meV. Consequently, the above temporal changes of the TRPL spectra demonstrate the dynamical transition from the EHP to the EHD during the PL decay process.

### 1. はじめに

電子・正孔プラズマの凝縮状態である電子・正孔液滴の形成は、高密度励起条件下における電子と正孔のふるまいを反映する重要な現象であり、今なお議論がされている。バルク結晶では、電子・正孔液滴形成は Si や Ge などの間接遷移型半導体において多く報告されている[1]。その最大の理由は、間接遷移に伴う長い励起子寿命によるものであり、励起子やキャリアの冷却効率が優れている点にある。

GaAs/AlAs 量子井戸構造や超格子では、伝導帯の $\Gamma$ 点における井戸層は GaAs 層、X 点における井戸層は AlAs 層となり、それぞれ量子閉じ込め効果によりサブバンドが形成される。このことから、伝導帯の電子の最低エネルギー状態は $\Gamma$ サブバンドと X サブバンドの 2 通りが存在する。前者の場合、光励起された電子と正孔は共に GaAs 層に存在し、

タイプ I 構造となる。後者の場合、電子は AlAs 層の X サブバンド、正孔は GaAs 層の $\Gamma$  サブバンドとなるため、電子と正孔は実空間と運動量空間の両方において分離されたタイプ II 構造となる。また、伝導帯の X サブバンドが $\Gamma$ サブバンドより低いエネルギーになることを $\Gamma$ -X サブバンド交差と呼び、(GaAs)<sub>m</sub>/(AlAs)<sub>m</sub> 超格子では  $m=13$  モノレイヤー (3.5nm) に対応する[2]。タイプ II 励起子の寿命は、実空間と運動量空間の間接遷移性により、 $\mu\text{s}$  オーダーの長い寿命となる [2]。この長い励起子寿命は、励起子やキャリアの冷却の観点から電子・正孔液滴の形成に有利である。しかし、タイプ II 量子井戸構造における電子・正孔液滴の安定性は理論的に予測されているものの[3, 4]、明確な観測はされていなかった。これまで我々は、GaAs/AlAs タイプ II 超格子における電子・正孔液滴の形成を定常発光スペクトルの観点

から報告してきた[5]。また、発光スペクトルの形状解析から、電子・正孔液滴の安定化エネルギーの存在を確かめた。

本研究では、GaAs/AlAs タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成過程を発光ダイナミクスの観点から調べた。その結果、励起直後のサブ ns 領域では、電子・正孔プラズマ(気相)が観測され、時間経過に伴い、励起子と励起子分子を伴った電子・正孔液滴へと転移することを見出した。また、時間分解発光スペクトルの系統的な形状解析から、励起子系と電子・正孔液滴の有効温度が等しくなり、準熱平衡状態に達することを示した。さらに、準熱平衡状態における電子・正孔液滴の安定化エネルギーの存在を確認した。

## 2. 試料構造と実験方法

本研究では、(001)面 GaAs 基板上に分子線エピタキシー法により作製した  $(\text{GaAs})_{12}/(\text{AlAs})_{12}$  タイプ II 超格子 (80 周期) を用いた。

時間分解発光スペクトルの測定には、励起光源として Ti:sapphire レーザー (パルス幅: 140fs) を用い、励起エネルギーをタイプ I 励起子共鳴である 1.797eV に固定した。レーザーの繰り返し周波数は、長い励起子寿命に伴う発光のパイルアップを防ぐために、パルスピッカーを用いて 380kHz とした。また、高密度励起の際に重要となる励起光の空間強度分布は、ビームシェイパーを用いることで均一化した。検出には 25cm シングル分光器に取り付けられたストリークカメラを用いた (波長分解能: 0.30nm)。なお、測定系の時間分解能は 0.1ns である。測定はすべて試料温度 10K で行った。

## 3. 実験結果と考察

図 1 は、0.1 から 50ns までにおける時間分解発光スペクトルを示している。励起強度は  $P_{\text{exc}} \sim 50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  であり、各時間分解発光スペクトルは最大強度で規格化している。励起直後の時間領域 0.1 と 0.4ns における時間分解

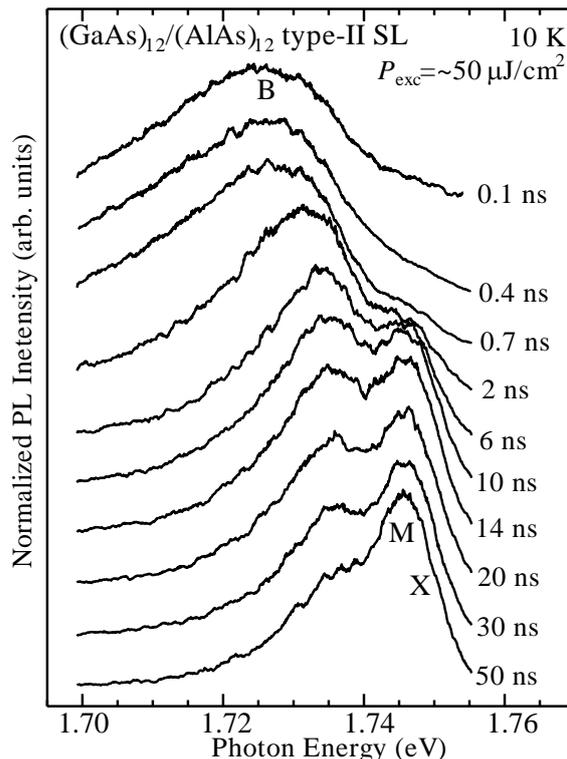


図 1:  $(\text{GaAs})_{12}/(\text{AlAs})_{12}$  タイプ II 超格子における時間分解発光スペクトル。

発光スペクトルでは、1.725eV 付近にブロードな発光バンド (B) のみが観測される。注目すべきは、励起子と励起子分子発光が観測されないことである。この結果は、B 発光バンドが電子・正孔プラズマ状態 (気相) に起因することを示している。0.7ns 以降の時間分解発光スペクトルにおいて、1.750eV 付近に励起子 (X) と励起子分子 (M) に起因する発光バンドが徐々に出現し、B 発光バンドと共存状態となる (X と M 発光バンドは、高い有効温度によるブロードニングのため明確に分離されない)。また、B 発光バンドは時間経過に伴って高エネルギーシフトし、シャープニングする。これは、B 発光バンドに寄与するキャリア密度と有効温度が減少しているためである。図 2 は、0.4、2、14、20、及び 30ns における時間分解発光スペクトルを B 発光バンドの最大値でスケールしたものである。14、20、及び 30ns における時間分解発光スペクトルでは、B 発光バンドの発光形状がほとんど時間に依存しな

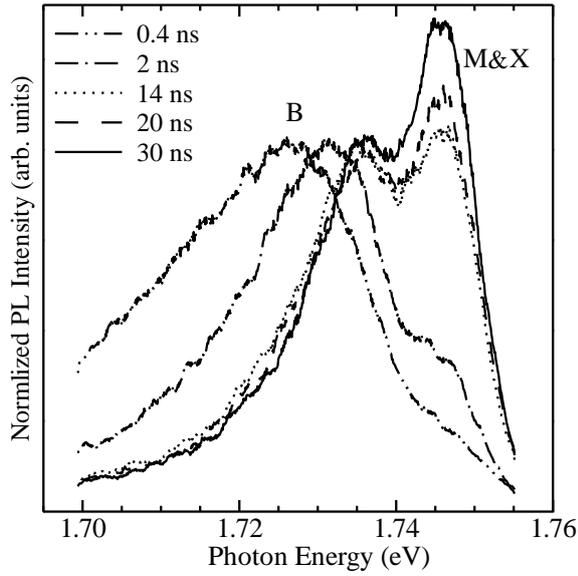


図 2: 0.4、2、14、及び 30ns における時間分解発光スペクトル。

い。これは、14ns 以降において B 発光バンドに寄与するキャリア密度、化学ポテンシャル、及び再構成バンドギャップエネルギーが時間に対して一定であること、すなわち電子・正孔液滴形成を示している。以上の結果は、電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への動的転移を反映している。

電子・正孔液滴の形成過程をより詳細に議論するために、時間分解発光スペクトルの形状解析を行った。電子・正孔プラズマと電子・正孔液滴発光の形状解析には、以下の式で表される状態密度の乱れ $\Gamma$ を加味した 2 次元状態密度を用いた。

$$D_i(E_i) = [m_i^* / (\pi \hbar^2)] [1 + \exp(-E_i / \Gamma_i)]^{-1} \quad (1)$$

ここで、添え字  $i$  は e, h を表す。 $m_e^*$  は AlAs 層における X 点電子の面内有効質量、 $m_h^*$  は GaAs 層における $\Gamma$ 点重い正孔の面内有効質量を表す。 $m_h^*$ の値は、Luttinger パラメータ $\gamma_1, \gamma_2$ を用いて $m_h^* = m_0^* / (\gamma_1 + \gamma_2)$ と表され[6]、 $m_h^* = 0.11m_0^*$ である[7]。また、文献[8]より、 $m_e^* = 0.19m_0^*$ である。電子・正孔プラズマまたは電子・正孔液滴の形状解析は、間接遷移型半導体において適用される運動量保存則を無視した以下の式を用いた[9]。

$$I_{\text{EHD}}(\hbar\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} D_e(E_e) D_h(E_h) \times f_e(E_e, E_{F,e}, T_{\text{eff},B}) f_h(E_h, E_{F,h}, T_{\text{eff},B}) dE_e dE_h \quad (2)$$

ここで、 $f_i$ はフェルミ分布関数、 $E_{F,i}$ は擬フェルミエネルギー、 $T_{\text{eff},B}$ はブロードな発光バンドに寄与するキャリアの有効温度を表す。また、エネルギー保存則を満たすことから再構成バンドギャップエネルギー $E_g'$ を用いて、 $\hbar\omega = E_g' + E_e + E_h$ が成り立つ。励起子発光の形状解析には、2次元状態密度を考慮したボルツマン分布関数を用いた。

$$I_X(\hbar\omega) \propto \frac{\exp[(E_X - \hbar\omega) / (k_B T_{\text{eff},X})]}{1 + \exp[(E_X - \hbar\omega) / \Gamma_X]} \quad (3)$$

ここで、 $E_X$ は励起子エネルギー、 $T_{\text{eff},X}$ は励起子系の有効温度、 $\Gamma_X$ は励起子系に寄与する 2 次元状態密度の乱れである。励起子分子発光の形状解析には、2次元状態密度を含む逆ボルツマン分布関数を用いた[10]。

$$I_M(\hbar\omega) \propto \frac{\exp[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega) / (k_B T_{\text{eff},X})]}{1 + \exp[-(E_X - E_{b,M} - \hbar\omega) / \Gamma_X]} \quad (4)$$

ここで、 $E_{b,M}$ は励起子分子束縛エネルギーを表す。なお、形状解析における任意性を少なくするために、時間に依存しないパラメータを定常発光スペクトルの形状解析から得られた値に固定した。具体的には、文献[5]より、 $\Gamma_e = 2.3 \text{ meV}$ 、 $\Gamma_h = 6.3 \text{ meV}$ 、 $\Gamma_X = 1.2 \text{ meV}$ 、 $E_{b,M} = 3.8 \text{ meV}$ である。さらに、個々の形状解析には、GaAs と AlAs の LO フォノンサイドバンドを考慮した。ゼロフォノンバンドに対する LO フォノンサイドバンドの強度比は、文献[5]から得られた値で固定し、その強度比は弱励起条件の約 2 倍となった。

図 3 は、0.4、3、14、及び 30ns における時間分解発光スペクトルの形状解析結果を示している。破線は電子・正孔プラズマまたは電子・正孔液滴、点線は励起子分子、一点鎖線が励起子の形状解析結果を示しており、その合計を実線で示している。いずれの時間領域においても、形状解析結果は白丸で示される実験結果をよく再現している。形状解析か

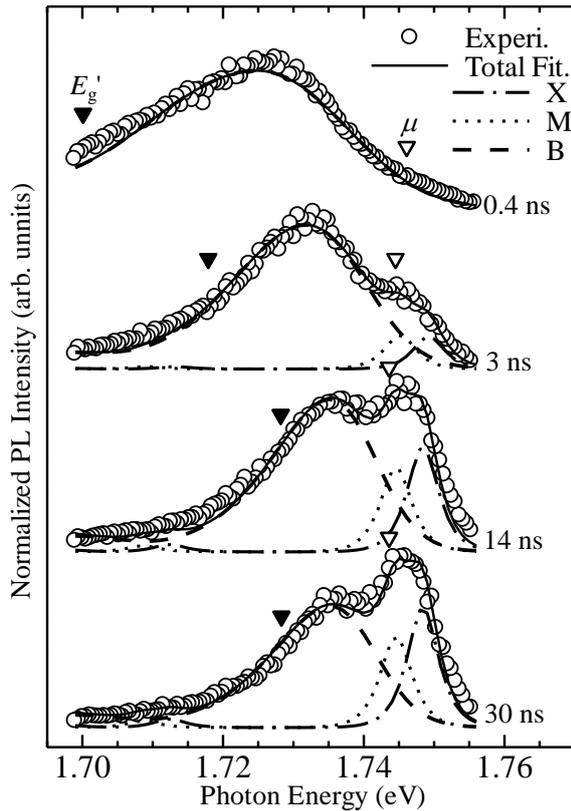


図 3: 0.4、3、14、及び 30ns における時間分解発光スペクトルの形状解析結果。

ら得られた再構成バンドギャップエネルギー (▼) と  $\mu = E_g' + E_{Fe} + E_{Fh}$  で与えられる化学ポテンシャル (▽) は、14ns までの時間領域において顕著に変化していることが分かる。しかし、14ns と 30ns においてその変化はほとんど見られない。これは、図 2 で示した結果と対応する。また、3ns における B 発光バンドの有効温度 ( $T_{\text{eff,B}} = 27$  K) は励起子と励起子分子の有効温度 ( $T_{\text{eff,X}} = 24$  K) より高い、すなわち非平衡状態である。一方、14ns と 30ns では、 $T_{\text{eff,B}} = T_{\text{eff,X}} = 23$  K であり、B 発光バンドと励起子系が準熱平衡状態にあることを示している。すなわち、電子・正孔液滴が形成されている。さらに、励起子分子エネルギー  $E_M$  を基準とした電子・正孔液滴の安定化エネルギーは、 $\phi = E_M/2 - \mu = E_X - E_{b,M}/2 - \mu$  と表される。14ns において、 $E_X = 1.7484$  eV、 $\mu = 1.7434$  eV であるので、安定化エネルギーは 3.1meV と求められる。求められた安定化エネルギーは、熱エネルギー  $k_B T_{\text{eff,B}} = 2.0$  meV より十分に大きいため、電子・正孔液滴が安

定に形成されていると結論できる。

#### 4. まとめ

本研究では、(GaAs)<sub>12</sub>/(AlAs)<sub>12</sub> タイプ II 超格子を対象として、電子・正孔液滴の形成過程について発光ダイナミクスの観点から詳細に調べた。その結果、励起直後の 0.4ns までの領域では、電子・正孔プラズマ状態 (気相) に起因するブロードな発光バンドが観測された。14ns 以降では、このブロードな発光バンドの形状がほとんど変化しない。これは、電子・正孔液滴の特徴を反映している。時間分解発光スペクトルの系統的な形状解析から、14ns 以降において、ブロードな発光バンドと励起子系の有効温度が等しくなり、準熱平衡状態に達することが分かった。また、励起子分子を基準とした電子・正孔液滴の安定化エネルギーは 3.1meV と見積もられた。この値は、熱エネルギー 2.0meV と比べて十分に大きく、電子・正孔液滴が安定であることを確かめた。以上の結果は、電子・正孔プラズマから電子・正孔液滴への動的転移を明確に示している。

#### 参考文献

- [1] 総説として、*Electron-Hole Droplets in Semiconductors*, ed. by C. D. Jeffries and L. V. Keldysh (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [2] M. Nakayama, *J. Lumin.* **87-89**, 15 (2000).
- [3] P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **39**, 6264 (1989)
- [4] T. Ando, M. Nakayama, and M. Hosoda, *Phys. Rev. B* **69**, 165316 (2004).
- [5] Y. Furukawa and M. Nakayama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **619**, 012005 (2015).
- [6] C. Weisbush, in *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R. Dingle (Academic Press, San Diego, CA, 1987) Vol. 24, p. 1.
- [7] B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, D. A. Broido, and W. I. Wang, *Phys. Rev. B* **39**, 3411 (1989).
- [8] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985).
- [9] 総説として、H. Kalt, *Optical properties of III-V semiconductors* (Springer, Berlin, 1995) p. 41.
- [10] M. Nakayama, K. Suyama, and H. Nishimura, *Phys. Rev. B* **51**, 7870 (1995).