

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 10 月 26 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05368

研究課題名(和文) 間接遷移型化合物半導体薄膜における光ブリーチング現象の探究

研究課題名(英文) Optical bleaching phenomenon in indirect semiconductors

研究代表者

賈 軍軍 (JIA, Junjun)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：80646737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直接遷移型と間接遷移型半導体材料における光誘起ブリーチング現象を実験的に調査し、そのメカニズムを解明した。高密度光励起キャリアが半導体の伝導帯の空準位を一時的に占有することで、本来ほぼ不透明な波長領域に光が通過できる。この光ブリーチング効果は電子温度を考慮したフェルミディラック分布により説明できる。また、直接遷移型InNエピタキシャル薄膜より、間接遷移型Geエピタキシャル薄膜は、広帯域で光ブリーチングができ、その持続時間も長くなる。これらの結果に基づいて、光誘起ブリーチング現象を活用できれば、通信波長帯においてより低い励起強度で超高速ブリーチングデバイスの実現が可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体材料における光ブリーチング現象を利用して、光通信分野における超高速光スイッチング制御への研究例はない。この研究の学術的意義として、直接遷移型と間接遷移型半導体における光誘起ブリーチング現象を実験的に調べたうえで、光誘起ブリーチングの物性モデルを提案した。本研究によって、光誘起ブリーチング材料の創出に関する基礎的な知見が得られたものと思われる。有望な半導体材料を見出せば、光通信波長帯に超高速光制御ができ、ひいては光ダイオードなど新規光デバイスの発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The optical bleaching due to the intensive laser irradiation was investigated in the direct and indirect bandgap semiconductors in this study. After massive excitation, the photoexcited electrons are firstly thermalized in the conduction band. Our experimental results show that the occupation probability of thermalized electrons in the conduction band can be explained by a hot Fermi-Dirac distribution. Such electron occupation also causes the increase of transient transmission, namely optical bleaching. The epitaxial Ge film with indirect band gap has a longer optical bleaching time than the epitaxial InN film with direct band gap. Likewise, the Drude-like response due to the collective motion of thermalized carriers causes the increase in transient reflectivity. Our results open a new way for designing ultrafast optical switching devices in communication applications.

研究分野：光工学、応用物理

キーワード：光ブリーチング 間接遷移 直接遷移 フェルミディラック分布関数 ホットキャリア 時間分解測  
定 過渡透過率 過渡反射率

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

光ネットワークに代表される高速情報通信では、光導波路を瞬時に切り替えるスイッチングデバイスが必須である。現在は MEMS スイッチが主流であるが、近い将来では、光回路においては機械動作部のない超高速稼働デバイスが必要となると考えられている。そこで本研究では、超高速光制御の物理機構として、パルスレーザーの集光照射による半導体に起こる光ブリーチングに注目し、新規光スイッチングデバイスの創出を目的とする。

光ブリーチングは、高次の非線形光学定数による現象であり、高い電界強度の光が照射された際の消衰係数の急激な変動（透過率の増大）を指す。光ブリーチングの発生要因は物質ごと異なる。本研究では、半導体薄膜にバンドギャップ以上の高強度光を照射することで光学遷移を行い、Burstein-Moss 効果による光ブリーチングが生じることを見出した。これは、バンドギャップ以上の高強度レーザー光を半導体薄膜に照射することで、本来ほぼ不透明な波長領域が透明になるという現象である。しかしながら、この光ブリーチング現象は励起電子の緩和時間、ホットエレクトロンの形成・緩和、電子-正孔の再結合など多くの物理現象が絡み合い、詳細な物性解明にはまだ至っていない。したがって、光ブリーチング現象の応用を展望する前段階として、まず有力な候補物質を用いて光ブリーチング発生機構の基礎的な研究を進めていく必要がある。

そこで本研究では、直接遷移型 InN 半導体薄膜および間接遷移型 Ge 半導体薄膜を用いて、光励起キャリアの緩和時間、ホットキャリアの形成、電子-正孔再結合に着目し、光ブリーチングの発生機構解明を検討した。

## 2. 研究の目的

本研究では、化学的に安定な半導体材料を研究対象として、レーザー技術を融合した高い時間分解能を持つ Pump-Probe 測定法を用いて、半導体における光誘起ブリーチング現象と関連する励起電子の緩和や、ホットキャリアの形成や、電子-正孔の再結合といった物理過程を解明することを目的とする。そして、得られた物性理論に基づいて、光誘起ブリーチング現象の制御方法を創出し、通信波長帯に適用できる新規光スイッチ材料の創出に貢献する。

## 3. 研究の方法

本研究では、化学的に安定な半導体である InN および Ge の各薄膜試料を用いた。InN および Ge 薄膜は分子ビームエピタキシャル（MBE）法により作製した。作製した InN 薄膜のキャリア濃度は  $6.58 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であり、バンド充填効果により実際の光学バンドギャップは約 1.16 eV であった。また、作製した Ge 薄膜は p 型間接遷移型半導体であり、その空孔密度は  $1.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。

次に両半導体薄膜における光ブリーチング現象を実験的に解明するため、まず、Z-Scan 測定装置を用いて、パルスレーザー光を薄膜サンプルに集光照射し、薄膜中の光ブリーチング現象を確認した。その後、Pump-Probe 技術に基づいて、自ら構築した過渡透過・反射の同時測定装置を用いて、半導体薄膜中の光励起キャリアの超高速ダイナミクスの観測を試みた。その際に、高強度フェムト秒超短パルスレーザー光（Ti:Sapphire、76 MHz、140 fs）を Pump 光として薄膜に集光照射し、その中の電子を大量に励起した。同時に、フェムト秒超短パルスレーザー光をスーパーコンティニウム光源に入射し、450 nm から 950 nm までの広い波長領域で発生されたレーザー光を

Probe 光として、光励起キャリアの励起後の緩和や再結合などの時間変化を観測した。実験した際に、Pump 光と Probe 光を約 10  $\mu\text{m}$  に絞った。得られた実験データに基づいて、物性モデルを構築した。

#### 4. 研究成果

本研究では、Pump-probe 技術を用いて、直接遷移型と間接遷移型半導体材料における光誘起ブリーチング現象を実験的に調査した。そのメカニズムとして、高密度光励起により大量の励起電子が半導体の伝導帯を一時的に占有することで、本来ほぼ不透明な波長領域に光が通過する。800 nm において、直接遷移型 InN 半導体は最大 6% の透過率向上を見られた。直接遷移型 InN と比べ、間接遷移型 Ge 半導体において、光ブリーチングの持続時間が長くなる。詳細は以下に述べる。

##### 4.1 直接遷移型 InN 半導体薄膜における光ブリーチング現象

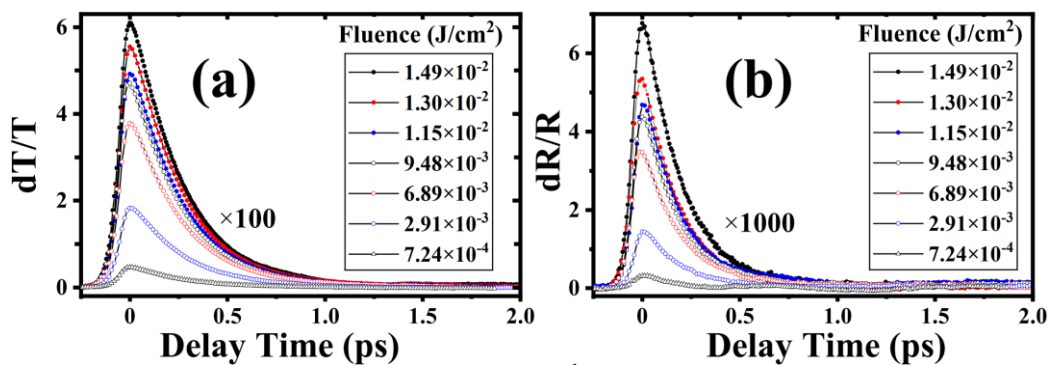


図 1. パルス Pump 光レーザー強度の増加に伴った時間分解透過率(a)や反射率(b)の変化。(レーザー光源 : Ti: Sapphire、Pump と Probe 光波長 : 800 nm、レーザーのパルス幅 : 140 fs)

図 1(a)のように、InN の透過率は励起光強度の増加に伴って増加し、最大約 6% の増加が見られ、作製した InN 薄膜が光ブリーチング機能を有することを確認した。また、透過率の増加に伴い、図 1(b)に示すように反射率の増加も見られた。この透過率と反射率が同時に増加するのは、平衡電子系の物理では説明できない現象である。この点について、我々は得られた実験データと半導体物性理論に基づき、図 2 に示す【光の集光照射により、励起準位をホット電子が占有することで、入射光の透過を増加するとともに、伝導帯にホット電子の濃度の増加に応じたプラズモンによる反射率も増加する】という物理解釈を提案した。具体的には、まず、Pump 光で励起した電子がキャリアーキャリア散乱による位相散逸を行い、ホットエレクトロンを形成する。その後、ホットエレクトロンが伝導帯の底にある空準位を一時的に占有すること (Pauli Blocking) により、Probe 光

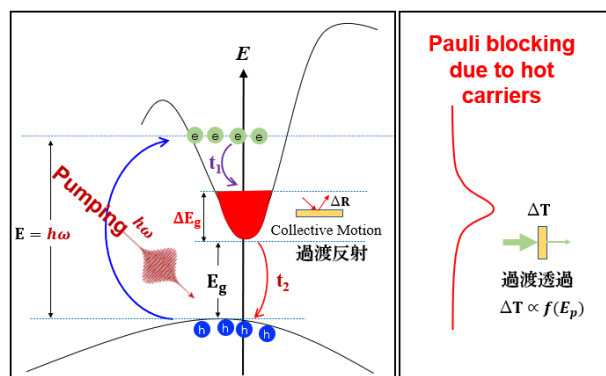


図 2、レーザーの集光照射による InN 薄膜にて過渡透過・反射の同時増加に関して、提案されたメカニズム。Pump 光の照射により励起された電子が伝導帯の底に一時的に占有し、その集団運動によって過渡反射が増加された (左)。また、伝導帯の底に一時的に占有することで、Probe 光が通過でき、光ブリーチング現象が現れる (右)。

が透過でき、光誘起ブリーチングが発生する。一方、ホット電子が伝導帯内に集団運動で行うことで、反射率が一時的に増加すると考えられる。

上記の物性モデルの妥当性を検討するため、フェムト秒超短パルスレーザー光をSC光源に入射することで広帯域なレーザー光を Probe 光として発生し、高強度 Pump 光が照射する際に、広い波

長領域での光ブリーチング現象を計測した。図 3(a)に示すように、Probe 光エネルギーの増加に伴い、最大透過率変化 (dT/T) が変化する。この実験データを説明するため、フェルミーディラック分布関数を用いて、ホット電子が伝導帯の空準位への占有確率を計算し、Pump-Probe 測定で得られた最大 dT/T と比較した。図 3(b)に示すように、高い Probe 光エネルギー (1.40 eV) 以上の領域で、理論で計算した占有確率は最大 dT/T とほぼ同様の傾向を示している。このことから、光励起キャリアが伝導帯内の空準位を一時的に占有することにより、光ブリーチング現象が発生することが明らかになった。

高強度 Pump 光の照射により励起された電子のダイナミクスを解明するため、以下の式を用いて、伝導帯内のホット電子の時間変化を表す。

$$N(t) = N(0) \cdot s(t) \cdot [1 - \exp(-t/\tau_1)] \cdot \exp(-t/\tau_2)$$

ここで、 $s(t)$ は階段関数で、 $N(0)$ は光励起キャリア濃度、 $\tau_1$ は励起電子が励起状態からホット電子になるまでの時定数であり、 $\tau_2$ は電子-正孔の再結合により、ホットキャリアが消失するまでの時定数である。各遅延時間でのホット電子の濃度 $N(t)$ を用いて、Probe 準位でのホット電子の占有確率を計算し、図 1 で得られた時間分解透過率変化と比較し、フィッティングパラメータ $\tau_1$ と $\tau_2$ を抽出した。図 4(a)に時間分解透過率変化のフィッティング結果を示した。その結果、実験データとよく一致し、光励起キャリア濃度の時間変化を把握することができた。

さらに、高強度の光励起により大量のキャリアが伝導帯に注入することで、InN 薄膜の誘電関数が増加し、薄膜の反射率も変化することを確認した。この現象は Drude モデルを用いることで表すことができた。各遅延時間でのホット電子の濃度 $N(t)$ を Drude モ

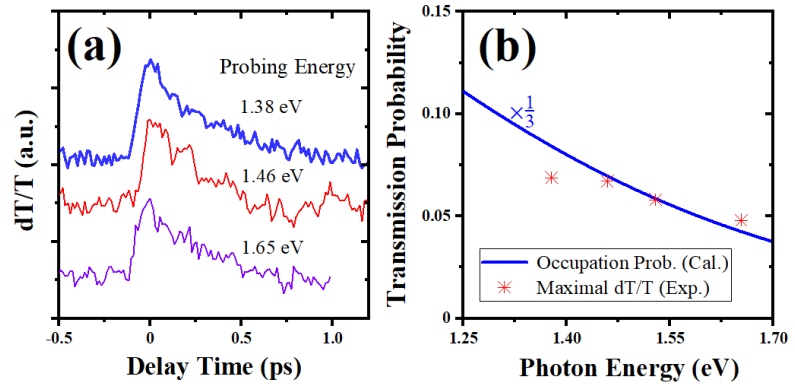


図 3、(a) Pump 光の強度を固定して、異なるエネルギーを持つ Probe 光で得られた時間分解透過率変化(dT/T) (b) フェルミーディラック分布関数に基づいて計算した Probe 準位でのホット電子の占有確率と実験で得られた最大 dT/T との比較。

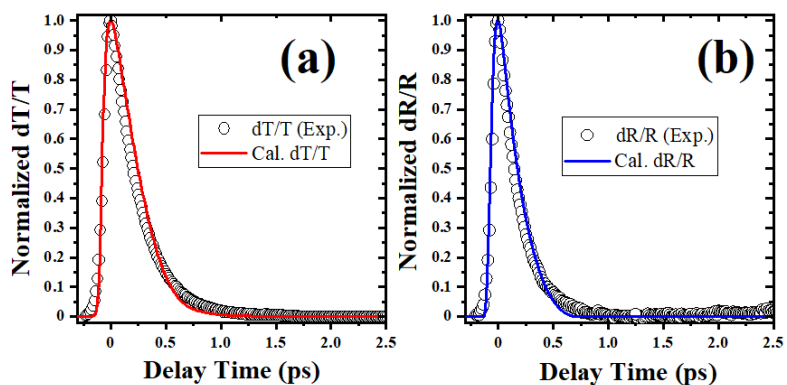


図 4、規格化した時間分解透過率変化 (a) と時間分解反射率変化 (b)。丸は実験測定データで、実線は理論計算で得られた Probe 準位での占有確率(a)および、Drude モデルに基づいた計算した反射率変化(b)である。実験条件： Pumping Fluence: 1.30 J/cm<sup>2</sup>、Pump 光と Probe 光のエネルギー： 1.55 eV。

デルに代入し、時間分解反射率変化を算出し、実験データと比較した。図 4(b)に示すように、実験データとよく一致することを確認した。

図 1 に示す 7 セットの実験データをすべてフィッティングし、InN 薄膜において励起状態からホットキャリアになるまでの時定数 $\tau_1$ は 150 fs 以下であることが明らかになった。さらに、電子-正孔の再結合に関わる $\tau_2$ は励起キャリア密度の増加に伴って小さくなることから、非発光性再結合は支配的な要因になっていると考えられる (J. Jia, et al., J. Appl. Phys., 132, 165702, 2022)。

#### 4.2 間接遷移型 Ge 半導体薄膜における光ブリーチング現象

分子ビームエピタキシャル (MBE) 法により作製した Ge 薄膜に対して、高強度パルスレーザを照射する際の光ブリーチング現象を調べた。図 5(a)に示すように、波長 800 nm (1.55 eV)、フェムト秒レーザ pump 光を Ge 薄膜に集光照射する際、直接遷移型の InN 薄膜と同様に、時間分解透過率と反射率が同時に増加する。この現象は InN 薄膜と同じく、光の集光照射により、励起

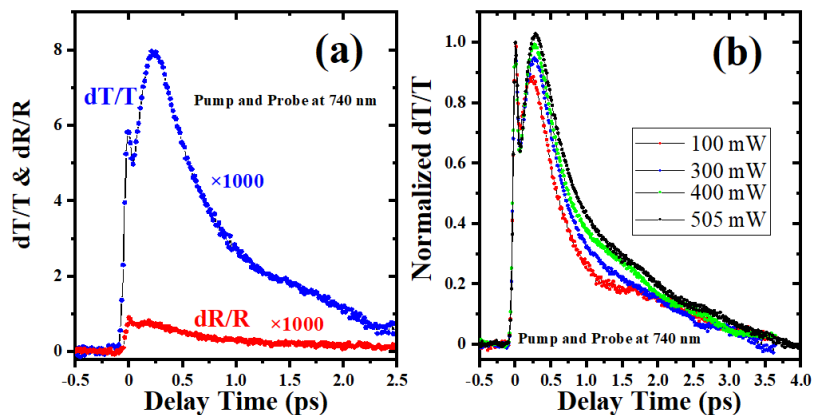


図 5、(a) Ge 薄膜における時間分解透過・反射変化率の時間変化 (Pump Power: 300 mW、Pumping and Probing at 1.55 eV)。(b) Pump 光の強度を変化しながら、Ge 薄膜における時間分解透過・反射率の時間変化 (Pumping and Probing at 1.55 eV)

準位にホット電子が占有することで、入射光の透過を増加するとともに、伝導帯にホット電子の濃度の増加に応じたプラズモンによる反射率も増加すると考えられる。

また、InN 薄膜と異なり、Ge 薄膜の時間分解透過・反射率の時間変化において、図 5 に示すように二つピークが出現した。これらのピークに関する原因を明らかにするため、高強度 Pump 光により Ge 薄膜中の電子を大量に励起し、450 nm から 950 nm までの広い波長領域でのレーザ光を Probe 光として利用し、時間分解透過率の時間変化を計測した。その結果、光励起後に、Ge の  $\Gamma$  バレーと L バレーに電子が同時に占有することが明らかになった。励起電子が  $\Gamma$  バレーと L バレーに同時に占有することは谷間散乱によるものと考えられ、それぞれ時間分解透過・反射変化率の時間変化曲線に寄与することで、二つピークを出現したかと考えられる。また、二つピークの出現に関して、間接遷移型 Ge の谷間散乱や大量の励起電子が Ge の伝導帯に注入することにより誘電関数の変化に起因したことも考えられる。今後は、本研究を継続し、励起電子が Ge の伝導帯に注入することにより誘電関数の変化や谷間散乱のメカニズムを明らかにすることに取り込む予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jia Junjun, Yanagitani Takahiko	4. 巻 16
2. 論文標題 Origin of Enhanced Electromechanical Coupling in (Yb,Al)N Nitride Alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 44009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.16.044009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jia Junjun, Iwasaki Shimpei, Yamamoto Shingo, Nakamura Shin-ichi, Magome Eisuke, Okajima Toshihiro, Shigesato Yuzo	4. 巻 13
2. 論文標題 Temporal Evolution of Microscopic Structure and Functionality during Crystallization of Amorphous Indium-Based Oxide Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31825 ~ 31834
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscami.1c05706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Junjun Jia, Takumi Sugane, Shin-ichi Nakamura, and Yuzo Shigesato	4. 巻 127
2. 論文標題 p-type conduction mechanism in continuously varied non-stoichiometric SnOx thin films deposited by reactive sputtering with the impedance control	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 185703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0005953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jia Junjun, Yagi Takashi, Mizutani Mari, Yamada Naomi, Makimoto Toshiki	4. 巻 132
2. 論文標題 Revealing the simultaneous increase in transient transmission and reflectivity in InN	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 165702 ~ 165702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0114290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Kim, T. Sugane, J. Jia, M. Kashiwagi, Y. Oguchi, and Y. Shigesato
2. 発表標題 n-type and p-type SnO <sub>x</sub> thin films deposited by reactive sputtering
3. 学会等名 The Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Jia, S. Iwasaki, S. Nakamura, T. Okajima, and Y. Shigesato
2. 発表標題 Crystallization of In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based Amorphous Thin Films and Its Influence on Electrical Properties
3. 学会等名 The Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junjun Jia, Takashi Yagi, Taiki Ito, Toshiki Makimoto
2. 発表標題 Investigation of optical bleaching effect in InN-based films
3. 学会等名 The 2020 MRS Spring/Fall Meeting
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Junjun Jia, Yuzo Shigesato
2. 発表標題 Conduction mechanism and Defect/Electronic Structures in Sputtered SnO <sub>x</sub> thin films
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 賈 軍軍, 数金 拓巳, 中村 新一, 岡島 敏浩, 重里 有三
2. 発表標題 反応性スパッタによるSnOx薄膜のキャリアの発生源と伝導機構 (受賞講演)
3. 学会等名 2021年 第68回 応用物理学会 春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 賈軍軍、八木貴志、水谷真梨、山田直臣、牧本俊樹
2. 発表標題 InNにおける光誘起ブリーチング現象の機序
3. 学会等名 2022年 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Jia, T. Okajima, and Y. Shigesato
2. 発表標題 Modelling structural evolution of In2O3-based amorphous films during annealing
3. 学会等名 8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	八木 貴志  (YAGI Takashi)  (10415755)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長    (82626)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	満汐 孝治  (MICHISHIO Koji)  (10710840)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関