



ピコ秒二光束励起による半絶縁性半導体中での 時間分解非線形光吸収特性

柴田 雅章・富田 康生*・ヨハン ベリクイスト

キヤノン(株)中央研究所 〒243-01 厚木市森の里若宮 5-1

(1992年1月6日受付, 1992年6月19日受理)

Time-Resolved Nonlinear Absorption with Picosecond Two-Beam Excitation in Semi-Insulating Semiconductors

Masa-aki SHIBATA, Yasuo TOMITA* and Johan BERGQUIST

Canon Research Center, Canon Inc., 5-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-01

(Received January 6, 1992; Accepted June 19, 1992)

With the use of picosecond pump-probe pulses time-resolved two-photon absorption in semi-insulating semiconductors is investigated both theoretically and experimentally. It is found theoretically that the time-resolved probe transmittance change by two-photon absorption nearly follows a temporal autocorrelation of the pump and probe pulses. Experiments using 29 ps laser pulses at $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ are also performed for semi-insulating undoped GaAs and Ga-doped CdTe crystals. In the experiment a real-time pulse-selection system using a single-shot SHG autocorrelator is constructed for this purpose. The comparison of the experimental results with the SHG autocorrelation measurements confirms the theoretical prediction. The effects of free-carrier absorption and linear absorption saturation on the time-resolved transmittance measurement are also studied. The present result suggests a possible application of the time-resolved two-photon absorption to inexpensive and easy-to-use pulsewidth measurements.

1. はじめに

半導体中での二光子吸収(以下, TPA)効果は, 固体光物性の基礎的視点および非線形光デバイス等の技術的視点からこれまで多くの研究がなされている¹⁻⁴⁾. これらの研究は, 主に単一光パルスの自己誘導的 TPA に対してのものであるが, 最近, 超短光パルスを用いたポンプ・プローブ励起による交差的 TPA についての報告がなされている⁵⁻⁸⁾. 特に, 半絶縁性半導体にこのポンプ・プローブ法を用いると, 交差的 TPA や, 二光子遷移と半絶縁性の要因となる深い準位からの一光子遷移によって発生した自由キャリアによる光吸収が時間分解で顕著

に観測される.

Valley らは, 半絶縁性アンドープ GaAs 中の真性な深い準位である EL2 の光イオン化断面積を精度良く求める目的で, ピコ秒時間領域における時間分解 TPA の測定を報告している⁵⁾. 一方, Dadap らは, ダイヤモンドを用いて紫外領域での時間分解 TPA を測定し, その紫外超短光パルス幅測定への利用を提案している⁶⁾. しかしながら, これらの報告に関連する時間分解 TPA のダイナミクスや入射光パルス幅との関係についての理論的基礎は未だ与えられておらず, また光パルス幅測定への応用に対する妥当性も明らかになってはいない. 一方, 別の観点では, 光情報処理への応用が期待される半絶縁性半導体中のフォトリラクティブ効果や過渡的エネルギー移動⁹⁻¹²⁾を用いた超高速非線形ビーム結合においても, TPA のビーム結合への影響は無視できない.

そこで本報告では, まず TPA を介したポンプ・プ

* 現在: 電気通信大学電子工学科 〒182 調布市調布ヶ丘 1-5-1

Present address: Electronics Engineering Department, University of Electro-Communications, 1-5-1, Chofugaoka, Chofu 182

プローブ二光束の伝搬相互作用によるプローブ光束の非線形光吸収を理論的に導き、時間分解 TPA のダイナミクスと入射光パルス幅との関係を明らかにする。次に、半絶縁性半導体であるアンドープ GaAs と Ga ドープ CdTe (CdTe:Ga) における波長 1.064 μm , 29 ps の光パルスを用いた時間分解透過率の実験について述べる。この実験では単発 SHG オートコリレータを用いた時間間パルス選別システムを構成し、この SHG オートコリレータの結果と時間分解 TPA の実験結果との比較から、TPA による光パルス幅測定の妥当性を検討する。最後に、入射光パルスエネルギーが増加するにつれて顕著に観測される自由キャリア吸収 (以下、FCA) の寄与についての考察を行う。

2. 二光束励起 TPA の理論解析

ここでは、ポンプ・プローブ励起による TPA (Fig. 3 参照) を介した二光束間の相互作用を明確にするために、TPA 以外の非線形光吸収 (例えば FCA) は無視できると仮定する。この仮定は、本報告の実験に用いた半絶縁性半導体においては、入射光パルスエネルギーが小さく TPA によって発生する自由キャリアが少ない場合には正しい。なお、FCA の影響については 4.3 節で考察する。今、二つの光パルスが TPA 媒体の入射面 ($z=0$) において時間的にも空間的にもガウシアンであると仮定し、それぞれ $I_i(r, 0; t) = I_{i0} \exp(-t^2/\tau^2 - r^2/\omega_{i0}^2)$, ($i=1$: ポンプ, 2: プローブ) と記述する。ここで、 τ は光パルスの時間幅 ($1/e$ 半幅), ω_{i0} は $z=0$ での空間幅 ($1/e$ 半幅) である。さらに、ポンプパルスの入射強度がプローブパルスのそれに比べて十分大きく ($I_{10} \gg I_{20}$), 互いに直交した偏光で媒体に入射する場合を考えると、二光束による干渉縞は生じず ($\chi^{(3)}$ のテンソル性による配向格子は考えない), 媒体中でのポンプパルスに対するプローブパルスの影響は無視できて、媒体中での二光束間の相互作用は次式で表すことができる。

$$\frac{\partial I_1(r, z; t)}{\partial z} = -\alpha_L I_1(r, z; t) - \beta_1 I_1^2(r, z; t) \quad (1a)$$

$$\frac{\partial I_2(r, z; t)}{\partial z} = -[\alpha_L + \{\beta_{12} I_1(r, z; t) - \delta\} I_2(r, z; t) + \beta_2 I_2^2(r, z; t)] I_2(r, z; t) \quad (1b)$$

ここで、 α_L は線形吸収係数、 δ はポンプパルスに対するプローブパルスの遅延時間である。また、 β_1 , β_2 , β_{21} はそれぞれ、ポンプ単独、プローブ単独、ポンプ・プローブ相互作用に対応する TPA 係数であり、(1b)式の大括弧内第 2 項は、ポンプ光によりプローブ光の吸収 (透

過率) が変化することを表している。使用される β のテンソル成分は媒体の結晶対称性と入射パルスの偏光状態により決定される。特に、後述の実験の配置とその時に用いる $\bar{4}3m$ の結晶対称性の閃亜鉛型半導体 (GaAs, CdTe) では、 $\beta_1 \approx \beta_{12} = \beta$ と近似でき⁷⁾, また、 $I_{10} \gg I_{20}$ であることと TPA が十分小さいという仮定を用いると、パルス当たりのプローブ時間分解エネルギー透過率 $T_2(\delta)$ が次のように得られる^{7,8)}。

$$\frac{T_2(\delta)}{T_{20}} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \tau} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{f(t) \exp(-r)}{1 + f(t-\delta) \exp(-r/q)} dr dt \quad (2)$$

ここで、 $T_{20} \equiv (1-R)^2 \exp(-\alpha_L l)$ はポンプ光のないときの線形透過率 (R は媒体界面でのフレネル反射率, l は光の伝搬 (z) 方向での媒体長),

$$f(t-\delta) = \alpha_{NL} I_{eff} \exp[-(t-\delta)^2/\tau^2] \quad (3)$$

であり、ここで、 $\alpha_{NL} \equiv \beta(1-R)I_{10}$ はポンプの TPA に起因した非線形吸収係数、 $I_{eff} \equiv [1 - \exp(-\alpha_L l)]/\alpha_L$ は媒体中の伝搬方向の有効長である。(2)式は、 $0 < f < 1$ の範囲で以下の形に簡略化できる。

$$\frac{T_2(\delta)}{T_{20}} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \tau} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{- (t/\tau)^2\} {}_2F_1(1, q; 1 + q; -f(t-\delta)) dt \quad (4)$$

ここで、 ${}_2F_1$ はガウスの超幾何関数、 $q \equiv (\omega_{10}/\omega_{20})^2$ である。なお $0 < f < 1$ の条件は、 $f(t-\delta)|_{\max} = \alpha_{NL} I_{eff}$ から $0 < (\alpha_{NL}/\alpha_L) \{1 - \exp(-\alpha_L l)\} < 1$ と書き換えて、 $\alpha_L l \gg 1$ の場合は $\alpha_{NL} < \alpha_L$, $\alpha_L l \ll 1$ の場合は $\alpha_{NL} < 1$ という物理的意味を持つ。

$T_2(\delta)/T_{20}$ の定量的なふるまいは (4) 式の積分を ${}_2F_1$ の項ごとに行うことによって得られる。すなわち、

$$\frac{T_2(\delta)}{T_{20}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k p^k q}{\sqrt{k+1}(q+k)} \exp\left\{-\frac{k}{k+1}(\delta^2/\tau^2)\right\} \quad (5)$$

と表され、ここで、 $p \equiv f(t-\delta)|_{\max} = \alpha_{NL} I_{eff}$ は、ポンプの TPA の大きさを表す指数であり、 p が 1 に比べて十分小さい場合、高次の項 ($k > 1$) は無視でき、(5)式は、

$$\frac{T_2(\delta)}{T_{20}} = 1 - \frac{pq}{\sqrt{2}(q+1)} \exp(-\delta^2/2\tau^2) \quad (6)$$

と近似できる。(6)式から、 $p \ll 1$ の条件でプローブパルスの TPA による時間分解透過率変化は $1/e$ 半幅 τ を持つ二つのガウシアンパルスの時間自己相関となることがわかる。

Fig. 1 に、(4)式による時間分解プローブ透過率の計算結果を破線で示す。ここで、横軸のプローブ遅延時間は入射パルス $1/e$ 半幅 τ で規格化している。図では $q=1$ での三つの p に対して計算した結果を示してお

り、実線はガウス曲線によってフィッティングした結果である。図のように、 p が増加しても透過率の δ 依存性はほぼガウス関数で表されるのがわかる。Fig. 2 は、Fig. 1 で得られた理論曲線の半値全幅 (FWHM)、すなわちプローブ透過率変化 $\Delta T_2 [= 1 - T_2/T_{20}]$ の FWHM を $2\sqrt{2 \ln 2}$ (ガウシアンパルスの自己相関の FWHM) で規格化し、 p の関数として示したものである。図のように、 p の増加にともない ΔT_2 の FWHM がガウシアンパルスの自己相関の FWHM に比べてわずかに広がって行くことがわかる。これは、 l および α_{NL} を一定とした場合、 α_L の減少は l_{eff} の増加 (p の増加) に対応するので、線形吸収の小さな媒体の方が自己相関の FWHM からのずれは大きくなることを示している。 q の場合はポンプ光とプローブ光の空

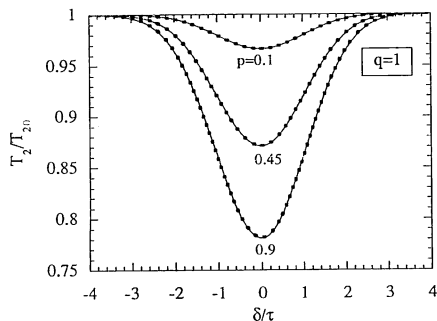


Fig. 1 Calculated normalized transmittance change of the probe beam as a function of the normalized probe delay time for $p=0.1, 0.45$ and 0.9 with $q=1$. The dotted curves obtained from Eq. (4) almost completely overlap with the solid ones by the gaussian fits. The fitting correlations are found to be larger than 0.9999 for $p=0.1, 0.45$ and 0.9 .

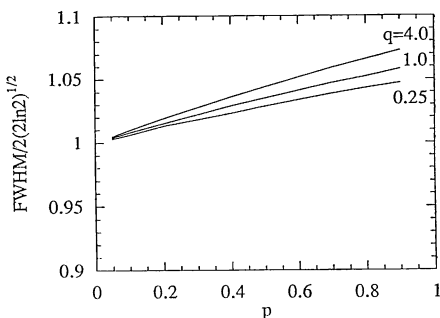


Fig. 2 Calculated normalized FWHM of the differential transmittance as a function of p for $q=0.25, 1$ and 4 . The unity FWHM corresponds to FWHM of the gaussian pulse autocorrelation.

間的な重なり度合いの増加に対応し、TPA の実効的な増加に寄与するため、自己相関の FWHM とのずれも強調される。しかしながら、 $0 < p < 1$ の範囲において ΔT_2 の FWHM と自己相関の FWHM の間のずれは 7% 以内である。

以上のように、ポンプ・プローブ励起での TPA による時間分解透過率変化と入射パルス幅との関係が理論的に明らかになった。

3. 実 験

3.1 測定系

本研究で用いたピコ秒二波結合実験の光学系を Fig. 3 に示す。使用したレーザーはアクティブ/パッシブモードロック Nd:YAG レーザー (Continuum YG 601-10) で、仕様値として $1.064 \mu\text{m}$ で、 20 mJ 、 20 ps の光パルスを 10 Hz の繰返しレートで発生する。この光パルスの媒体への入射エネルギー (fluence) は $\lambda/2$ 板

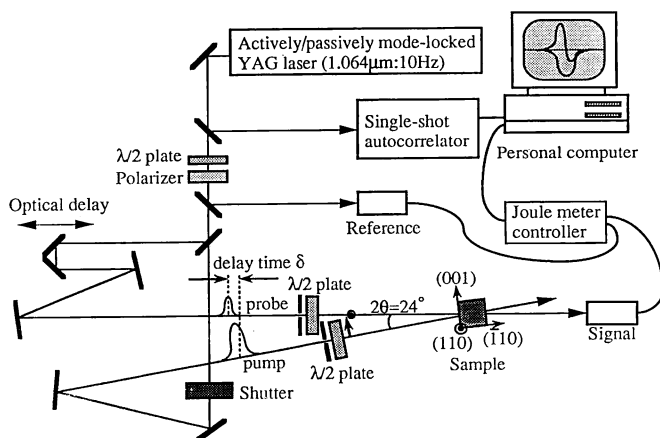


Fig. 3 Experimental setup for picosecond two-beam energy coupling measurements..

と偏光プリズムで構成されたアッテネータによって調節される。ビームスプリッタにより分離されたポンプ光束とプローブ光束に対して、プローブ光路を変化することで、ポンプ・プローブ二光束間に任意の相対時間差を与えることができる。二光束は各光路におかれた $\lambda/2$ 板でそれぞれ任意の偏光に設定され、入射全角 $2\theta=24^\circ$ で結晶に入射し、プローブの透過光エネルギーをジュールメーター (応答速度 $50 \mu\text{s}$) で測定する。ポンプ、プローブの入射エネルギー比は $38:1$ とした。パルス照射による試料の温度上昇の影響をなくすために、試料はヒートシンク上に置かれている。試料の結晶軸方位は、図中に示したように、ポンプの偏光を紙面水平 (horizontal)、プローブの偏光を紙面垂直 (vertical) として直交させた。測定に用いられた個々の光パルスのパルス幅と入射エネルギーは、試作した単発 SHG オートコリレータ¹³⁾ と他のジュールメーターに送られてそれぞれ測定される。これらの測定データの処理はパーソナルコンピュータで各パルスごとにリアルタイムに行われ、自動化測定が可能である。本実験において用いた入射パルス幅は単発 SHG オートコリレータおよび試料位置での SHG 自己相関波形の測定から 28.7 ps が得られており (Fig. 4 参照), $28.7 \pm 2 \text{ ps}$ の光パルスを測定に用いた。さらに、入射エネルギーは設定値からのずれ $\pm 5\%$ 以内のものを測定に用い、10 パルスの平均値を測定値とした。

本実験での評価関数としてのプローブ光束の透過率変化は、測定値であるポンプ光束を遮断したときのプローブ光束の透過率 $T_{(\text{without pump})}$ とポンプ光束のあるときのプローブ光束の透過率 $T_{(\text{with pump})}$ を用いて次式で定義する。

$$\frac{\Delta T}{T} \equiv \frac{T_{(\text{with pump})} - T_{(\text{without pump})}}{T_{(\text{without pump})}} \quad (7)$$

なお、以後の実験結果および考察で述べられる入射エ

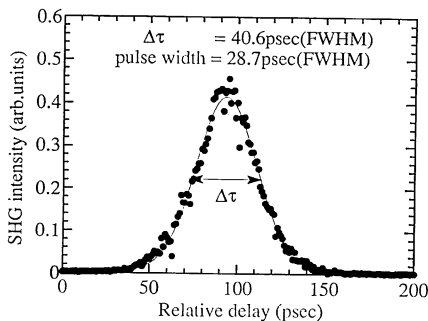


Fig. 4 SHG autocorrelation trace of the input pulse. The solid line is the least-square gaussian fit.

ネルギーは、結晶入射前での値であり、結晶内での実効的なエネルギーは、フレネル補正 ($R=0.32$: GaAs, $R=0.23$: CdTe) を行う必要があることを明記しておく。

3.2 測定試料

今回測定に用いた試料は、アンドープ GaAs 単結晶および CdTe:Ga 単結晶の二種類である。Fig. 5 に、それらの近赤外吸収スペクトルを示す。使用波長 $1.064 \mu\text{m}$ 付近で両者の吸収係数に大きな差があることがわかる。アンドープ GaAs に見られる残留光吸収は、この結晶の半絶縁性の原因となる真性の深い不純物準位 EL2 による吸収であると考えられる^{14,15)}。一方、CdTe:Ga は $1.064 \mu\text{m}$ 付近でほとんど吸収が見られない。これは、半絶縁性の原因となる Ga による不純物準位は比較的浅く¹⁶⁾、 $1.064 \mu\text{m}$ 付近ではその吸収断面積が非常に小さいことを意味している。

以上のように、本研究で用いた二種類の試料は、使用波長 $1.064 \mu\text{m}$ において、深い準位からの寄与の有無により線形吸収係数に大きな差がある。この差により、2節で述べたようにプローブの時間分解透過率に対する TPA の影響において両者に大きな違いが生じることが予想される。Table 1 に、それぞれのサンプルのパラメータをまとめて示す。

3.3 実験結果

Fig. 6 (a) と (b) に各入射エネルギーで測定されたアンドープ GaAs および CdTe:Ga の時間分解透過率変化の実験結果をそれぞれ示す。それぞれの図における曲線は測定値に対するフィッティング曲線で、フィッティングの簡単化のために経験的に次式を用いた。

$$\frac{\Delta T}{T} = a \times \exp \left\{ -(\delta - b)^2 / c^2 \right\} + \{ d + e \times \tan^{-1}(\delta / f) \} \quad (8)$$

ここで、 $a \sim f$ はフィッティングパラメータであり、右辺第 1 項目が TPA による透過率変化に対応し、入射パ

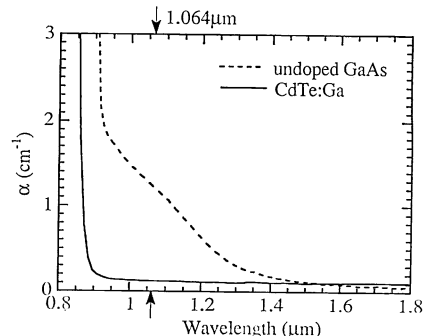


Fig. 5 Absorption spectra for semi-insulating undoped GaAs and Ga-doped CdTe.

Table 1 Material constants for undoped GaAs and CdTe: Ga samples.

Parameter	undoped GaAs	CdTe: Ga
Absorption coefficient, $\alpha_L(\text{cm}^{-1})$, at $1.064 \mu\text{m}$	1.23	0.12
Ionized defect number density, $N_0^+(\text{cm}^{-3})$	0.7×10^{15}	(Ga concentration)
Neutral defect number density, $N - N_0^+(\text{cm}^{-3})$	1.2×10^{16}	
Electron-photoionization cross section, $\sigma_n(\text{cm}^2)$	1×10^{-16}	~ 0
Hole-photoionization cross section, $\sigma_p(\text{cm}^2)$	0.8×10^{-16}	~ 0
Resistivity, $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	2×10^7	1×10^9
Fresnel reflectivity, R , at $1.064 \mu\text{m}$	0.32	0.23
Sample size, (mm^3)	$5 \times 5 \times 5$	$5 \times 5 \times 5$

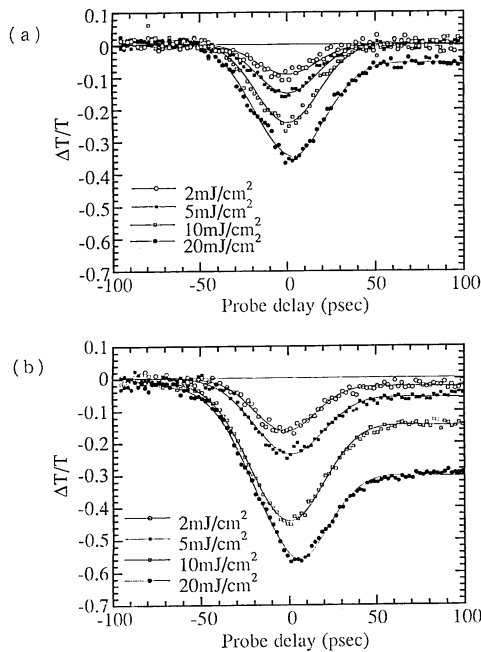


Fig. 6 Experimental results of the normalized probe transmittance change in (a) undoped GaAs and (b) CdTe: Ga as a function of probe time delay for several fluences 2, 5, 10 and 20 mJ/cm^2 . The solid curves are the least-squares fits to the data with Eq. (8).

ルスの時間形状がガウシアンであると仮定するとガウス関数で近似することができる (Fig. 1 参照). 一方, 第 2 項目は TPA 以外の非線形吸収効果による透過率に対応する. 具体的には, ポンプ励起により発生した自由電子・正孔による FCA ($\delta \gg \tau$ で ΔT に対し負の寄与をする) と, 線形吸収に寄与する不純物準位の電子と正孔に対する吸収断面積の違いによって生じる線形吸収の飽和の効果 ($\delta \gg \tau$ で吸収断面積の違いにより正あるいは負の寄与をする) が主に考えられる^{5,8)} (詳しくは, 4.3 節で述べる). 式(8)によるフィッティング相関は, Fig.

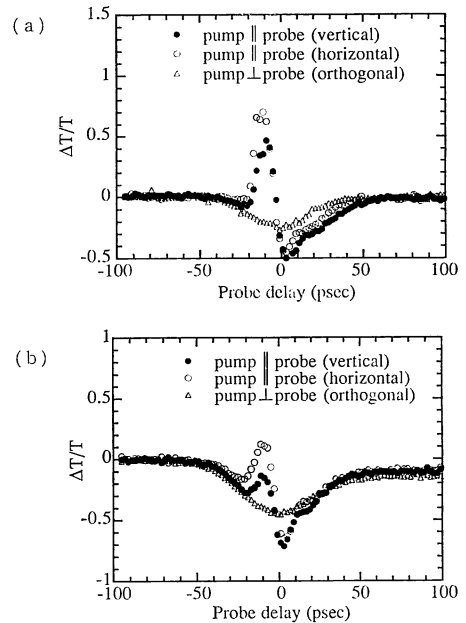


Fig. 7 Experimental results of the normalized probe transmittance change in (a) undoped GaAs and (b) CdTe: Ga as a function of probe time delay for three different (vertical, horizontal and orthogonal) polarization states.

6 (a)と(b)ともに 0.98 以上であり, 式(8)が時間分解透過率変化の実験結果を良く近似していることがわかる. Fig. 6 (a)と(b)をみると, 入射エネルギーが大きい場合, 特に CdTe: Ga において, 正の遅延時間でのプローブの損失 (「裾引き」) が顕著であり FCA の影響が顕著に現れているのがわかる. この FCA が顕著となる理由は, CdTe: Ga の線形吸収が非常に小さいために実効的な相互作用長 l_{eff} がアンドープ GaAs の場合に比べて長くなり, TPA による自由キャリア発生数が多くなること, そして次節で述べるように自由キャリア吸収断面積がアンドープ GaAs に比べて大きいためである (β の値はほぼ等しい).

Fig. 7 (a)と(b)には,それぞれアンドープGaAsとCdTe: Ga についてポンプとプローブの相対的な偏光状態を変えた時の透過率変化を示す. 両者の偏光が平行の場合には, 結晶中に干渉縞が形成されるために非線形吸収効果 (直交偏光の場合) と同時にピコ秒フォトリフレクティブ効果⁹⁾ (電気光学効果の生じる垂直偏光の場合) および過渡的エネルギー移動¹⁰⁾ (垂直および水平偏光の場合) が生じ, 時間遅延 -10 ps 付近で正のゲインが得られる. なお, 本報告では非線形吸収効果に注目するため, 次節では直交偏光での実験結果を用いて議論する. 特に, 前述のフィッティング結果から TPA による透過率変化分を抽出し, 先の理論解析の結果と比較する. さらに FCA および線形吸収の飽和の影響についても考察する.

4. 考察

4.1 遅延時間=0 での TPA 効果

始めに, ポンプとプローブが同時入射したとき (遅延時間=0) のプローブ透過率変化について考察する. 二光子遷移時間はサブピコ秒以下と考えられるので, TPA によるプローブの透過率変化は遅延時間ゼロで最大 (すなわち透過率最小) となる. Fig. 8 は, Fig. 6 (a)と(b)からカーブフィッティングにより得られた TPA によるプローブの透過率変化のピーク値 (式(8)のパラメータ a に相当する) を p の関数としてプロットしたものである. この時に用いた β は, 実験条件に対応した理論曲線 (実線) を測定データにフィッティングすることで, アンドープ GaAs と CdTe: Ga に対する β としてそれぞれ 14 cm/GW と 16 cm/GW が得られた. 一般に報告されている β の値は, GaAs および CdTe とともに数~数十 cm/GW の範囲であり¹⁷⁾, ここで得られた値は妥当と考えられる. なお, 以後の考察に対しては, それぞれの試料に対してこれらの β を用いることにする.

4.2 時間分解 TPA の半値全幅の解析

TPA 効果によるプローブ光の透過率変化の遅延時間依存性 (時間分解特性) は Fig. 1 に示したようにパルスの時間自己相関関数にはほぼ一致し, p が大きくなるにつれて自己相関からのずれが生じることが理論的に予測された (Fig. 2 参照). ここでは, 実験により得られた透過率変化の時間分解特性について, その入射エネルギー依存性 (すなわち p 依存性) を半値全幅 (FWHM) の観点から考察する.

Fig. 9 に, Fig. 6 (a)と(b)の実験結果から得られ

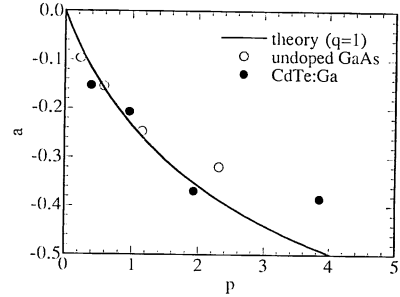


Fig. 8 Normalized probe transmittance change at zero delay (fitting parameter a in Eq. (8)) as a function of p for undoped GaAs and CdTe: Ga. The solid curve represents the theoretical calculation for $q=1$.

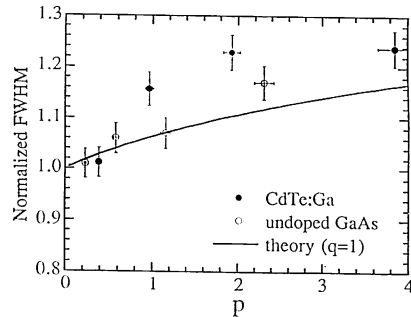


Fig. 9 Normalized FWHM of the probe transmittance change as a function of p for undoped GaAs and CdTe: Ga. The unity FWHM corresponds to FWHM of the gaussian autocorrelation. The solid curve represents the theoretical calculation for $q=1$.

た時間分解 TPA 波形の FWHM を p に対してプロットしたものを示す. ここで, 横軸は入射エネルギーを 4.1 節で求めた β を用いて p に換算しており, 縦軸は入射パルスの自己相関の FWHM (40.6 ps) で規格化した. また, 図中のエラーバーは, 測定に用いた入射パルスの誤差 (エネルギー $\pm 5\%$ 以内, パルス幅 ± 2 ps) に対応したものである. なお, 式(2)を用いた理論曲線もあわせて示した. 図のように, p が小さい領域 (すなわち入射エネルギーが小さい領域) では TPA の FWHM は自己相関の FWHM に非常に近いが, p が大きくなるにつれ TPA の FWHM が増大していくことがわかる. アンドープ GaAs に対しては理論曲線と比較的良好一致がみられるが, CdTe: Ga では, 特に p の大きい領域で理論的に導かれるよりも FWHM の増大が顕著である. この原因は, Fig. 6 (b)からわかるとおり CdTe: Ga では FCA の寄与が非常に大きく, 式(8)のような TPA 効果とバックグラウンドの分離が単純には

できなくなることから誤差が生じたものと考えられる。Fig. 9 中の $0 < p < 1$ の範囲では、測定時の誤差許容範囲内で理論曲線と良く一致していることがわかる。

以上のように、FCA の影響の小さい入射エネルギー条件では、TPA の時間分解特性から、使用したパルスの幅を数 % 以内の誤差で測定可能であることが実験的に確認できた。

4.3 自由キャリア吸収の解析

2節および4.2節で述べてきたように、入射パルスエネルギーが小さい領域では、TPA によるプローブの時間分解透過率変化はほぼ入射パルスの自己相関となることがわかった。しかしながら、実験結果から明らかなように、入射エネルギーが増加するにつれて FCA 等の TPA 以外の非線形吸収による寄与も無視できなくなり、特にパルス幅以上の遅延時間領域において顕著になる。そこで、Fig. 6 (a) と (b) において $\delta > +50$ ps 程度の遅延時間で顕著に観測されるプローブ損失の「掘引き」についてこの節で考察する。この遅延時間領域では、二光束の時間的重なりはなくて交差的 TPA の寄与は無視できること、キャリアの再結合は無視できること（再結合時間はナノ秒程度である）から、プローブの透過率変化は遅延時間に無関係にはほぼ一定であると考えられる。したがって以下の考察においては、本実験における $\delta = +100$ ps でのプローブの透過率変化量を考えることにする。

$\delta = +100$ ps におけるプローブの透過率変化は、FCA および線形吸収の飽和による寄与からなり、

$$\frac{\Delta T(+100)}{T} = \exp \left\{ - \int_0^t (\Delta \alpha_L(z)|_{\delta=+100} + \sigma_{fc} N_{fc}(z)|_{\delta=+100}) dz \right\} - 1 \quad (9)$$

と書き表すことができる。ここで $\Delta \alpha_L(z) \equiv \alpha(z) - \alpha_L$ は線形吸収飽和による吸収係数の変化量、 σ_{fc} は自由キャリア吸収断面積、 N_{fc} は自由キャリア数密度である。今、線形吸収に寄与する単一のドナー準位を仮定し（アンドープ GaAs においてこの仮説は正しい）、その全ドナー密度を N 、イオン化したドナー密度を N^+ 、電子、正孔に対するドナー準位からの吸収断面積をそれぞれ σ_n, σ_p とすると、 N^+ および N_{fc} についてのレート方程式は

$$\frac{\partial N^+}{\partial t} = \frac{\sigma_n(N - N^+)}{h\nu} I_1 - \frac{\sigma_p N^+}{h\nu} I_1 \quad (10a)$$

$$\frac{\partial N_{fc}}{\partial t} = \frac{\beta I_1^2}{h\nu} + \frac{\sigma_n(N - N^+) + \sigma_p N^+}{h\nu} I_1 \quad (10b)$$

となる。ここでポンプ光強度 I_1 は媒体伝搬中に減衰することを考慮すると次式のように書き表せる。

$$I_1(z, t) = \frac{(1-R)I_1(0; t+\delta) \exp(-\alpha_L z)}{1 + \beta(1-R)I_1(0; t+\delta) \{1 - \exp(-\alpha_L z)\} \alpha_L^{-1}} \quad (11)$$

なお、ポンプ光自身に対する FCA および線形吸収の飽和は無視した。式(10)から $\delta = +100$ ps における $\Delta \alpha_L$ と N_{fc} を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta \alpha_L(z)|_{\delta=+100} &= \sigma_n(N - N^+(+100)) + \sigma_p N^+(+100) \\ &\quad - \{ \sigma_n(N - N^+(-\infty)) + \sigma_p N^+(-\infty) \} \\ &= -(\sigma_n - \sigma_p) \left[\left(\frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} N - N^+(-\infty) \right) \right. \\ &\quad \left. \times \{ 1 - \exp[-(F_{sn}^{-1} + F_{sp}^{-1})F_1(z)] \} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} N_{fc}(z)|_{\delta=+100} &= \frac{\beta F_1^2(z)}{h\nu \sqrt{2\pi\tau}} + \frac{2NF_1(z)}{F_{sn} + F_{sp}} \\ &\quad + \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \left(\frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} N - N^+(-\infty) \right) \\ &\quad \times \{ 1 - \exp[-(F_{sn}^{-1} + F_{sp}^{-1})F_1(z)] \} \end{aligned} \quad (13)$$

となる⁹⁾。ここで、 $F_1^2(z) = \sqrt{2\pi\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{I}_1^2(z; t) dt$ 、 $F_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(z; t) dt$ 、 $F_{sn} (\equiv h\nu/\sigma_n)$ と $F_{sp} (\equiv h\nu/\sigma_p)$ は電子と正孔に対する飽和 fluence⁹⁾ である。式(13)で与えられる N_{fc} については、ポンプの TPA (式(13)右辺第1項) および線形吸収の飽和 (式(13)右辺第3項) の影響は、相反する (符号の異なった) 寄与であることがわかる。また、式(13)の右辺第2項は、ポンプによる中性ドナー準位から伝導帯への電子励起とイオン化ドナー準位から価電子帯への正孔励起で、電子・正孔対が発生する「段階的 TPA」^{9),9)} に対応する。実験に用いたパルス幅 28.7 ps と $F_1 = 10$ mJ/cm²、 $F_{sn} = 16$ mJ/cm² を用いて N_{fc} を計算すると、アンドープ GaAs では、ポンプの TPA および段階的 TPA の効果が線形吸収の飽和に比べ支配的である (100 倍以上大きい) ことがわかる。CdTe: Ga では、不純物準位の寄与がないため TPA の効果のみとなる。

Fig. 10 に Fig. 6 (a) と (b) の実験結果における $\delta = +100$ ps での透過率変化量 $\Delta T/T$ を入射エネルギーの関数として示す。図中には、式(9)、(12)、(13)による計算結果も同時に示した。この結果から、フィッティングパラメータとして用いたそれぞれの試料に対する σ_{fc} として、アンドープ GaAs に対して $\sigma_{fc} = 3 \times 10^{-18}$ cm²、CdTe: Ga において $\sigma_{fc} = 7.5 \times 10^{-18}$ cm² と

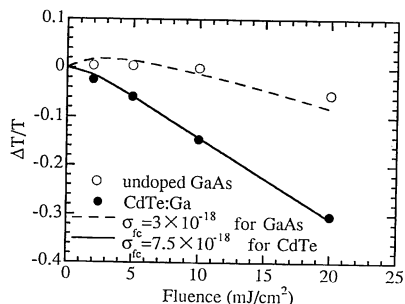


Fig. 10 Normalized probe transmittance change at +100 ps time delay as a function of the pump fluence for undoped GaAs and CdTe: Ga. The solid curves represent the numerical calculations using Eq. (9).

いう値が得られた。これまで報告されている σ_{fc} の値は GaAs に対して $3 \sim 6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ^{5,17,18)}, CdTe に対して $1 \sim 12 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ^{11,12)} 程度であり、ここで得られた値は妥当であると考えられる。得られた σ_{fc} の値を用いて、ポンプエネルギー 16 mJ/cm^2 での線形吸収の飽和および FCA による非線形吸収係数を計算すると、アンドープ GaAs では、 -0.16 cm^{-1} と $+1.9 \text{ cm}^{-1}$ となり線形吸収の飽和の影響は FCA に比べて十分小さいことがわかる。一方、CdTe: Ga では、FCA による非線形吸収係数は $+4.4 \text{ cm}^{-1}$ となりアンドープ GaAs のそれに比べて大きいことがわかる。この結果と、線形吸収が非常に小さく実効的な相互作用長が長くなるという理由から、Fig. 6 (b)で見られるように CdTe: Ga での「裾引き」が顕著になる。

5. おわりに

以上、ピコ秒二光束励起による半絶縁性半導体中の時間分解非線形吸収特性を理論的、実験的に検討した。理論解析の結果、時間分解二光子吸収特性はほぼ入射パルスの時間自己相関となり、そのずれはプローブの TPA の増加により大きくなることが定量的に示された。さらに、半絶縁性アンドープ GaAs と CdTe: Ga を用いた実験により、TPA ないし FCA による非線形吸収がそれほど大きくない領域ではパルス幅測定が十分可能であることが検証された。この結果より、従来用いられている SHG 自己相関法等によるパルス幅測定に比べ、位相整合不要の簡便で安価なパルス幅測定装置が実現可能であることが明らかとなった。一方、ポンプ光の入射エネルギーの大きい領域では、時間遅延の大きい領域において FCA の影響が顕著に観測され、その定量的な検討を行った。その結果、アンドープ GaAs では、ポンプの

TPA および段階的 TPA によって生成された自由キャリアによる FCA が支配的であることがわかった。一方、CdTe: Ga ではポンプの TPA により生成された自由キャリアによる FCA のみであり、線形吸収がアンドープ GaAs に比べて非常に小さいために、FCA による裾引きがより大きいことがわかった。さらに、理論とのフィッティングによりアンドープ GaAs と CdTe: Ga の TPA 係数 β および FCA 断面積 σ_{fc} の値を推定することができた。

最後に、本研究を遂行するにあたり多くのご支援をいただいた中央研究所遠藤一郎所長、イメージ研究所丹羽雄吉副所長、戸田克彦主幹研究員、織田仁室長に感謝致します。

文 献

- 1) J. H. Bechtel and W. L. Smith: "Two-photon absorption in semiconductors with picosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 3515-3522.
- 2) S. J. Bepko: "Anisotropy of two-photon absorption in GaAs and CdTe," *Phys. Rev. B*, **12** (1976) 669-672.
- 3) E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha and T. F. Boggess: "Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors," *Opt. Eng.*, **24** (1985) 613-623, and references therein.
- 4) V. Mizrahi, K. W. DeLong, G. I. Stegeman, M. A. Saifi and J. J. Andrejco: "Two-photon absorption as a limitation to all-optical switching," *Opt. Lett.*, **14** (1989) 1140-1142.
- 5) G. C. Valley, T. F. Boggess, J. Dubard and A. L. Smirl: "Picosecond pump-probe technique to measure deep-level, free-carrier, and two photon cross sections in GaAs," *J. Appl. Phys.*, **15** (1989) 2407-2413.
- 6) J. J. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze and M. C. Downer: "Two-photon absorption in diamond and its application to ultraviolet femtosecond pulse-width measurement," *Opt. Lett.*, **16** (1991) 499-501.
- 7) Y. Tomita, M. Shibata and J. Bergquist: "Pulse-width dependence of time-resolved two-photon absorption with picosecond pump-probe excitation," *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 2102-2105.
- 8) Y. Tomita, M. Shibata and J. Bergquist: "Effects of free-carrier absorption on time-resolved pump-probe two-photon absorption in semi-insulating semiconductors," *J. Appl. Phys.* (1992) in press.
- 9) A. L. Smirl, G. C. Valley, K. M. Bohnert and T. F. Boggess: "Picosecond photorefractive and free-carrier transient energy transfer in GaAs at $1 \mu\text{m}$," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-24** (1988) 289-303.
- 10) G. C. Valley, J. Dubard and A. L. Smirl: "Theory of high gain transient energy transfer in GaAs and Si," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-26** (1990) 1058-1066.
- 11) M. S. Petrovic, A. Suchocki, R. C. Powell, G. C. Valley and G. Cantwell: "Picosecond two-beam coupling and polarization rotation by scalar gratings in

- undoped cadmium telluride at $1.064\ \mu\text{m}$," Phys. Rev. B, **43** (1991) 2228-2233.
- 12) I. Ruckmann, J. Kornack, J. Kolenda and M. Petruskas: "Transient energy transfer in ps two-photon absorption experiments in CdTe at room temperature," Phys. Stat. Sol. (b), **158** (1990) 769-780.
- 13) G. Szabo, Zs. Bor and A. Muller: "Amplification and measurement of 1.6-3.5 pulses generated by a distributed feedback dye laser," Appl. Phys. B, **31** (1983) 1-4.
- 14) D. C. Look: *Semiconductors and Semimetals 19* (Academic Press, New York, 1983) p. 75.
- 15) A. Partovi, E. M. Garmiree, G. C. Valley and M. B. Klein: "Photorefractive characterization of deep level compensation in semi-insulating GaAs," Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 2701-2703.
- 16) C. E. Barnes and K. Zanio: "Photoluminescence in high-resistivity CdTe: In," J. Appl. Phys., **46** (1975) 3959-3964.
- 17) T. F. Boggess, A. L. Smirl, S. C. Moss, I. W. Boyd and E. W. von Stryland: "Optical limiting in GaAs," IEEE J. Quantum Electron., **QE-21** (1985) 488-494.
- 18) J. S. Blakemore: "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," J. Appl. Phys., **53** (1982) R123-181.