

半导体中的微微秒和毫微微秒光谱

徐 仲 英

(中国科学院半导体研究所)

摘要——本文介绍各种用于半导体物理研究的时间分辨非线性光学测量技术,其中包括热荧光相关测量、透射相关测量、粒子数混合技术、频率上转换技术和激发-探测技术,并给出一些具有代表性的研究成果。

一、前 言

现代微微秒(ps)技术的发展为研究快速非平衡现象提供了极为有用的工具,通常这些快速非平衡过程极短,从几百微微秒到几十毫微微秒(fs)。这一时间域对固体物理特别有意义,许多重要的物理现象,例如热电子弛豫、非平衡热声子弛豫、电子-空穴的碰撞过程等都发生在几个微微秒甚至更短的时间内。

当半导体材料受到能量为 $h\nu_0$ 的光子激发时,产生大量非平衡热载流子^[1],这些热载流子具有额外能量 $h\nu_0 - E_g$,其中电子额外能量为 $\Delta E_e = (h\nu_0 - E_g) \times (1 + m_e/m_h)^{-1}$ 。这些高激发态热电子会迅速失去额外能量,弛豫到导带底。研究这些热电子的弛豫过程可给出半

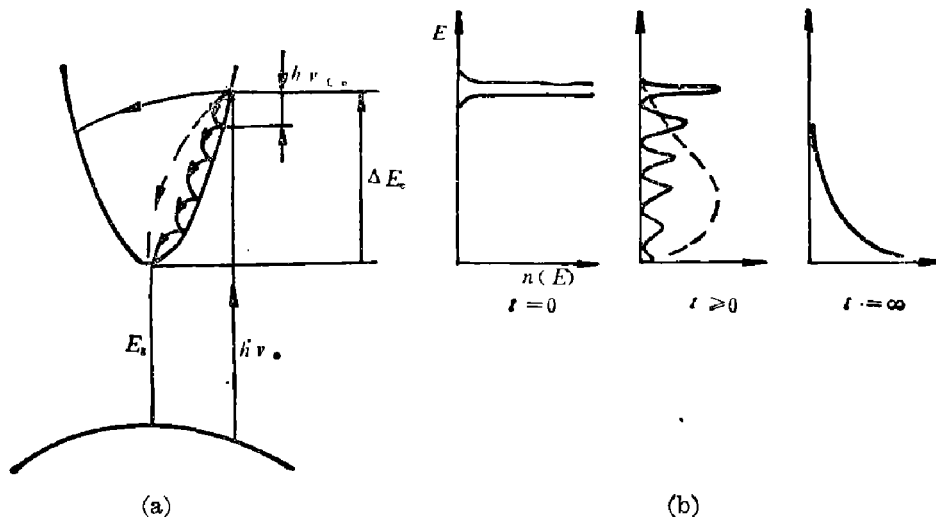


图 1 (a) 超短激光脉冲激发后载流子各弛豫过程 (b) 不同延迟时间载流子的分布

Fig. 1 Schematic diagram showing

- (a) various relaxation processes following ultrafast laser pulse;
 (b) carrier distribution at different time delays

本文 1985 年 2 月 12 日收到。修改稿 1985 年 5 月 29 日收到。

导体中电子-电子、电子-声子相互作用的许多信息。

一般来说,在极短的光脉冲作用下,高激发态非平衡载流子首先通过载流子-载流子散射、等离子元发射和 LO 声子散射至准平衡态,此时电子温度远高于晶格温度,弛豫过程极短,最新实验测量表明^[2],在 GaAs、Al_{0.33}Ga_{0.67}As 和 GaAs 多量子阱结构中分别为 35、60、50 fs。在微微秒激光脉冲作用下,实验上无法观察到上述毫微微秒级的弛豫过程,激发产生的热电子已处于准平衡态,电子温度远高于晶格温度。此后的弛豫过程主要通过发射声子完成,弛豫时间从几个微微秒到几十个微微秒,取决于晶格温度、激发强度、电子能量等等。上述弛豫过程可以用图 1 表示。

本文旨在介绍微微秒和毫微微秒激光光谱技术在半导体物理研究中的应用,并给出一些具有代表性的最新研究成果。

二、微微秒和毫微微秒激光器

要产生超短激光脉冲必须利用激光锁模技术。目前已有各种锁模激光器,产生几百 ps 至 12 fs 的超短激光脉冲。表 1 列出了目前各类主要超短脉冲激光器的主要特性。

表 1 各种超短脉冲激光器的特性

Table 1 Characteristics of various ultra-fast laser system

激光器类型	钕玻璃	YAG	染料	染料	染料	染料	氩离子
激发方式	闪光灯	闪光灯	闪光灯	连续激光	锁模激光	连续激光	放电
重复频率	0.1/s	10/s	10/s	连续	连续	连续	连续
锁模方式	被动	被动	被动	被动	同步泵浦	碰撞脉冲锁模	主动
工作波长(nm)	1060	1060	450~800	580~620	420~900	620	515, 488
脉宽(PS)	6~8	30	2~5	0.2~1.5	0.5~50	0.012(0.055)*	150
峰值功率(W)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁶	10 ²	10 ³	10 ²	10 ²

* 12 fs 是 IBM 公司 J. M. Halbout 博士的最新成果,是目前世界上最短的光脉冲,系统采用脉冲压缩技术。55 fs 是 cornell 大学杨仲良教授报道的研究成果,未采用脉冲压缩技术。

同步泵浦染料激光器和碰撞脉冲锁模染料激光器能产生连续脉冲序列、重复频率高、允许使用信号平均技术,已广泛用于测量快速弛豫过程。同步泵浦染料激光器还具有调谐范围大,波长复盖范围宽,有可能同时同步泵浦两个甚至更多个染料激光器以实现多波长同步输出等优点。在需要非常高的激发(如研究激子分子、电子-空穴液滴等物理过程)时,则常使用大功率的钕玻璃和 YAG 等固体激光器。

碰撞脉冲锁模激光器 1981 年由贝尔实验室的 R. L. Fork 等人提出^[3],这是一种环形激光器,腔内有两个以相反方向传播的脉冲在饱和吸收体上精确同步,以产生瞬态驻波光场,形成一个吸收体分子粒子数分布的瞬态光栅,从而有效地减小腔内损耗,起到同步、稳定、缩短激光脉冲的作用。这种激光器的最大特点是结构简单(参见图 2),由一台连续运行的氩离子激光器、增益染料喷流(R6G、40~50 μm)和饱和吸收染料喷流(DODCl、10 μm)组成。其输出脉冲宽度约为 100 fs,利用脉冲压缩技术还可以进一步减小脉宽。

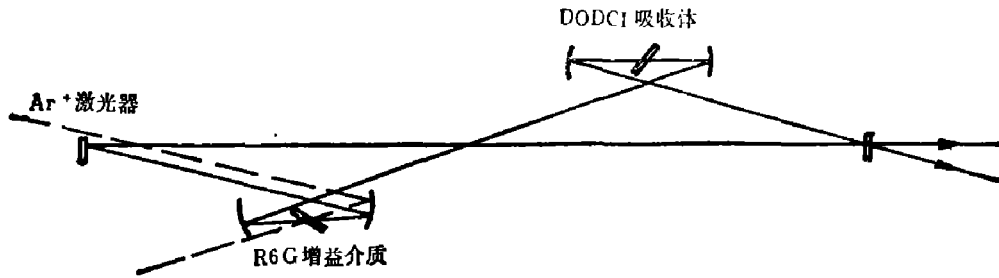


图 2 碰撞脉冲染料激光器光路简图

Fig. 2 Schematic representation of colliding pulse mode-locking (CPM) dye laser system

三、测量技术及其在半导体物理中的应用

迄今为止还不具有微微秒分辨率的光电探测器，唯一能记录微微秒过程的电子仪器是条纹照相机，但这种仪器价格昂贵、分辨率低、稳定性和寿命都很不理想。

目前在超短激光脉冲测量技术中主要采用非线性光学测量技术，常用的有相关测量技术、频率上转换技术和激发-探测技术。

1. 相关测量技术

相关测量技术是一种新发展起来的微微秒光谱测量技术，它十分类似于用来测量微微秒激光脉冲本身的自相关测量技术，这里我们将分别介绍光荧光相关测量技术^[4]、透射相关测量技术^[2]和粒子数混合技术^[5]。并给出它们在测量 GaAs 和 GaAs 多量子阱中热电子弛豫以及重掺 P-GaAs 少子寿命的实验结果。

(1) 光荧光相关测量装置如图 3 所示，由同步泵浦染料激光器(DCM 染料、650 nm)发出的 5 ps、 10^8 Hz 激光脉冲序列由偏振分光棱镜分成强度相等、偏振方向相互垂直的两束光，并引入时间延迟 τ 后，两束光脉冲会合并经聚焦激发样品，样品受激后产生大量热电子，热电子快速弛豫到导带底。尽管弛豫速率远远超过辐射复合速率，但仍然存在高能带间跃迁，形成光荧光谱中的高能尾巴(如图 3 中的插图所示)。由于复合发光的双分子特性，荧光强度与激发强度呈非线性关系^[6]，因此当两脉冲重合($\tau=0$)时，荧光强度将非线性增强，形成一个热荧光相关峰。任何热电子分布的变化都将在荧光相关信号强度上反映出来。当 τ 大大超过热电子的弛豫时间时，相关峰就消失，实验只看到直流背景。荧光相关峰和两脉冲之间延迟时间 τ 的关系可表示为：

$$PL(\tau) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-|x|/T_e) AC(\tau-x), \quad (1)$$

式中 x 为任意变量， T_e 为热电子弛豫时间常数， $AC(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt I(t+\tau)I(t)$ 是激光脉冲的自相关函数，其中 $I(t)$ 和 $I(t+\tau)$ 是两脉冲的强度。

式 (1) 是根据载流子占据密度的时间变化推导得到的，它表示荧光相关信号是激光脉冲自相关函数和时间常数为 T_e 的指数函数的卷积。当激光脉冲远小于热电子弛豫时间时， $PL(\tau)$ 是时间常数等于电子弛豫时间 T_e 的指数函数；而当电子弛豫时间和激光脉冲宽度可相比拟时，则需要解相关函数求出弛豫时间。实验测量了 GaAs 和 GaAs-GaAlAs 多量子阱中热电子的弛豫过程，结果表明：

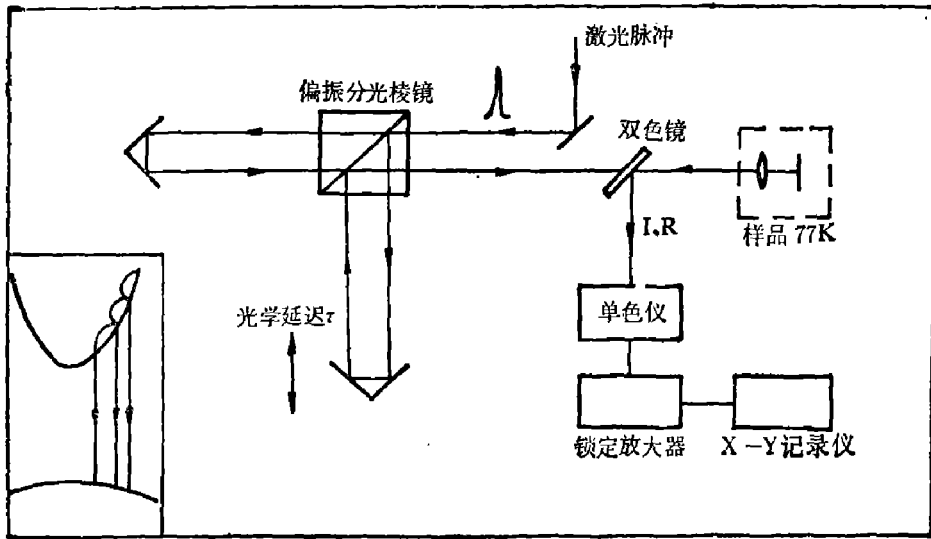


图 3 热荧光相关技术实验装置

Fig. 3 Experimental set-up of hot luminescence correlation technique

a) 在同样激发条件下，热电子在量子阱结构中的冷却速度慢，弛豫时间长。这是由于热电子在冷却过程中发射大量 LO 声子，量子阱材料的多层界面结构使热电子系统与晶格交换能量受到了阻碍。图 4 是典型的热荧光相关曲线，图中黑点表示计算机结果，由图得到 GaAs 体材料的热电子弛豫时间为 4.8 ps，量子阱结构为 35 ps。

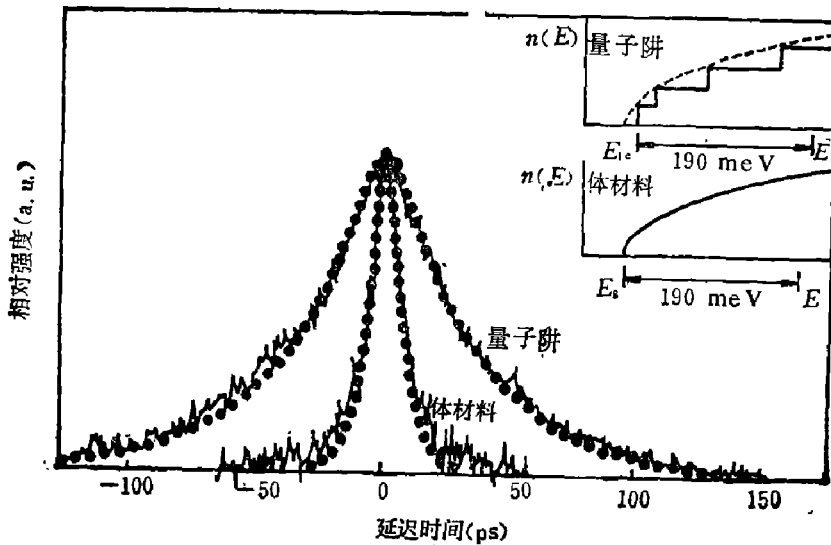


图 4 热荧光相关曲线(激发强度 $3.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)

Fig. 4 Typical hot-luminescence correlation peaks of QW GaAs and bulk GaAs

b) 不同能量位置的电子弛豫速率不同，因此可用这种方法方便地研究不同能态电子的弛豫过程。图 5 表示 GaAs 量子阱中不同能量热电子的弛豫过程，图中黑点表示计算机结果，低能态 $\tau=0$ 附近的实验曲线偏离理论计算是由于电子从高能态到低能态的填充效应造成的。

c) 热电子弛豫时间与激发水平有关，高激发下弛豫过程变慢，这是由于电子-声子系统的屏蔽大大减小了载流子-晶格之间的能量交换。图 6 总结了实验结果，图中数字表示所研

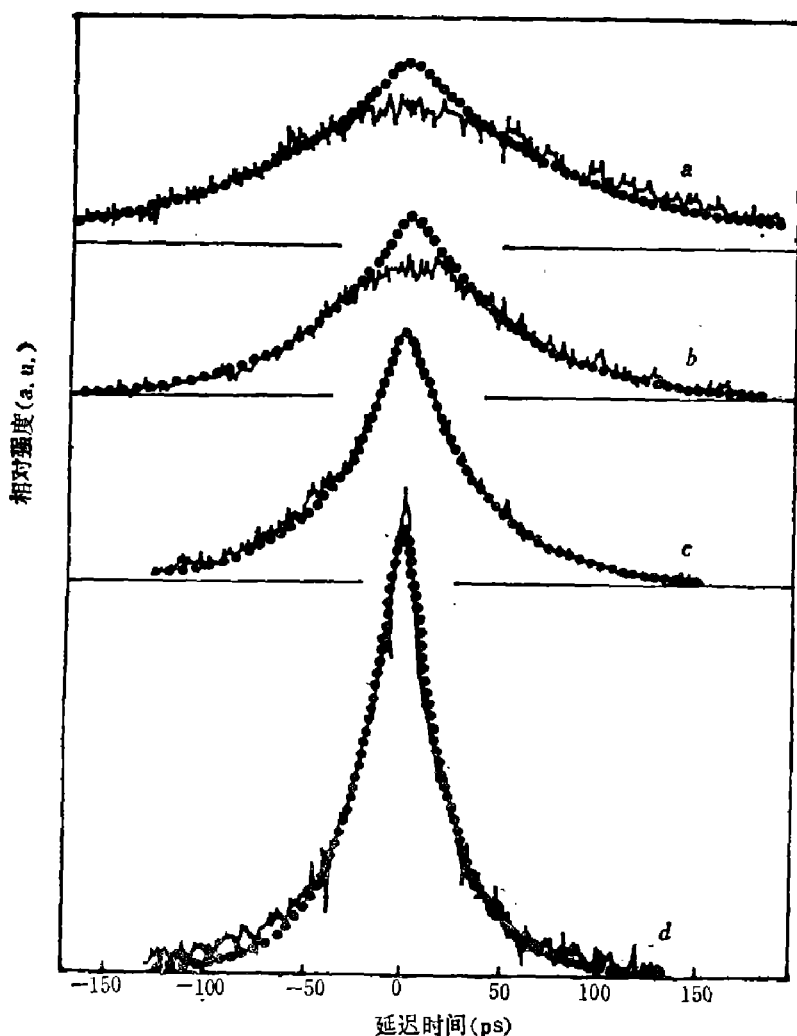


图5 不同能量位置的热荧光相关曲线

Fig. 5 Comparison of hot-luminescence correlation peaks at different photon energies for GaAs QW under the excitation intensity of $\sim 3.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$

- (a) $E_{1e} = 117 \text{ meV}$, $\tau_r = 84 \text{ ps}$; (b) $E_{1e} = 150 \text{ meV}$, $\tau_r = 51 \text{ ps}$;
(c) $E_{1e} = 190 \text{ meV}$, $\tau_r = 35 \text{ ps}$; (d) $E_{1e} = 220 \text{ meV}$, $\tau_r = 23 \text{ ps}$

究的电子能量,可以看出,在低激发($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)时体材料和量子阱结构的弛豫时间趋向一致。如果采用脉宽为 0.1 ps 的 CPM 激光器代替脉宽为 5 ps 的同步泵浦染料激光器,即可观察到图 7 所示的相关峰。根据上述原理,可得到电子从高激发态到准平衡态的弛豫时间约为 100 fs 。另外,还观察到当激发强度增大时,相关峰两旁出现侧翼,其时间常数约为 1 ps ,相对强度随激发强度增加而增加,并且是电子能量的函数。低能量时,侧翼相对强度增大。侧翼的形成是由于最初散射到并占据 L 、 X 能谷的电子在中心能谷电子弛豫过程中大量向 Γ 能谷泄漏、产生能带填充效应而造成的。越接近导带底,能带填充效应越明显,结果侧翼相对强度增大。

(2) 透射相关测量技术基于吸收饱和效应^[2],参见图 8,由 CPM 激光器发出的 $\sim 100 \text{ fs}$ 、 80 MHz 的激光脉冲经偏振分束、时间延迟后共轴聚焦激发样品,直流探测系统探测两脉冲经样品的透射总强度。为提高探测灵敏度、抑制噪声,采用了微分接收技术。微分信号如图 9(a)所示,图 9(b)为积分后的透射相关峰,虚线为激光脉冲的自相关信号。测得

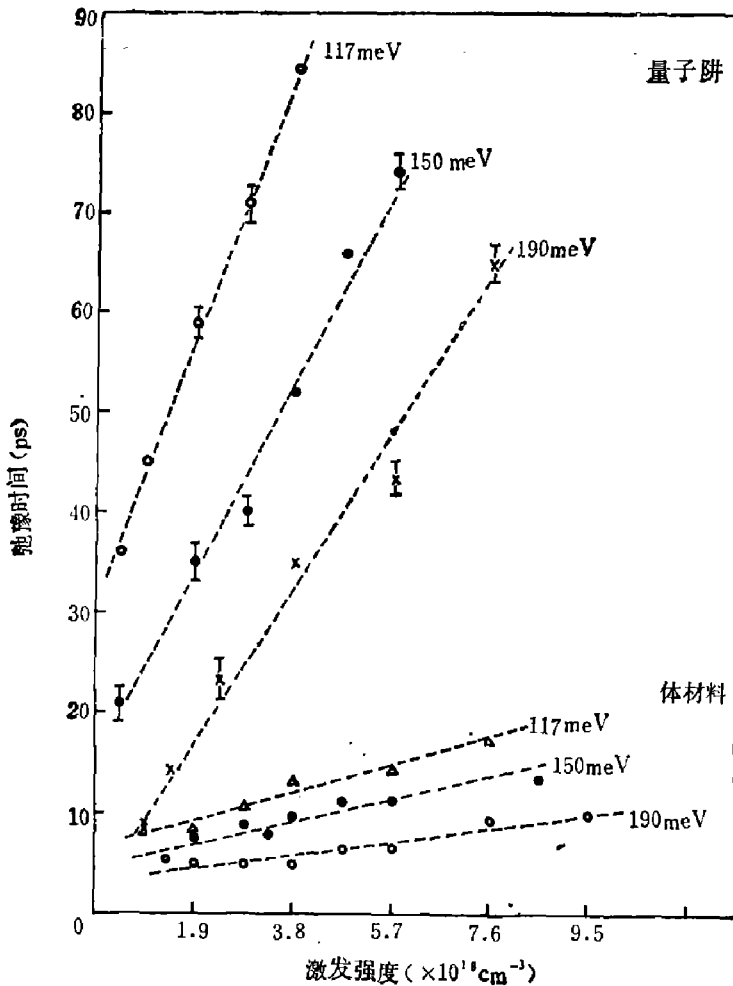


图6 GaAs 量子阱材料和体材料中热电子弛豫时间与激发强度的关系
 Fig. 6 Hot carrier relaxation time vs excitation intensity for both QW and bulk GaAs at different energies

的透射总强度随延迟时间 τ 的变化同样可以表示成式 (1) 的形式。

实测验得 GaAs、 $\text{Ga}_{0.68}\text{Al}_{0.32}\text{As}$ 和 GaAs 量子阱结构中的毫微微秒弛豫过程分别为 35、60、50 fs。注意，这些值已远小于 100 fs 激光脉冲本身的宽度。实验所用激发光子能量为 2.02 eV，激发强度 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，这是目前最快的弛豫过程测量。透射相关测量中也观察到相关峰两旁的侧翼，其时间常数为 1 ps。

(3) 粒子数混合技术是另一种用于测量半导体中载流子动力学的相关测量技术。如图 10 所示，两束等强度的激光脉冲经过时间延迟 τ 后，聚焦激发半导体样品，产生光致发光。两激光束分别用不同频率的斩光器调制，当锁相放大器调至差频(和频)频率时，就可以探测到由一束激发光产生的电子和另一束激发光产生的空穴之间发生的跃迁，而同一激光脉冲激发出的电子-空穴复合发光信号被外差接收技术隔离。设材料背景电子、空穴浓度为 n_0 、 p_0 ，第一激光脉冲产生的载流子浓度为 $n(t)$ 、 $p(t)$ ，第二激光脉冲产生的载流子浓度为 $n(t+\tau)$ 、 $p(t+\tau)$ ，则复合发光总强度为

$$I(t, \tau) \sim [n(t+\tau) + n(t) + n_0] [p(t+\tau) + p(t) + p_0]. \quad (2)$$

由于采用外差接收，得到的信号强度为

$$I(\tau) \sim \int_{-\infty}^{\infty} n(t+\tau)p(t)dt + \int_{-\infty}^{\infty} n(t)p(t+\tau)dt, \quad (3)$$

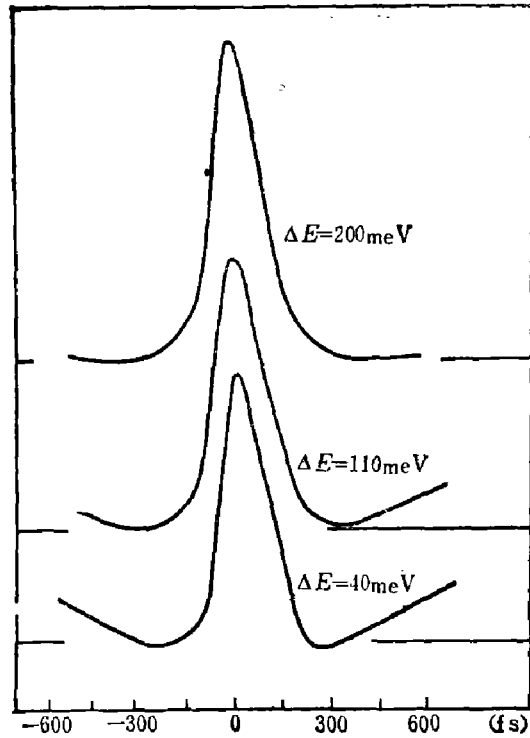


图 7 由能带填充效应造成的相关峰两侧侧翼
Fig. 7 The rising wings due to band-filling effect

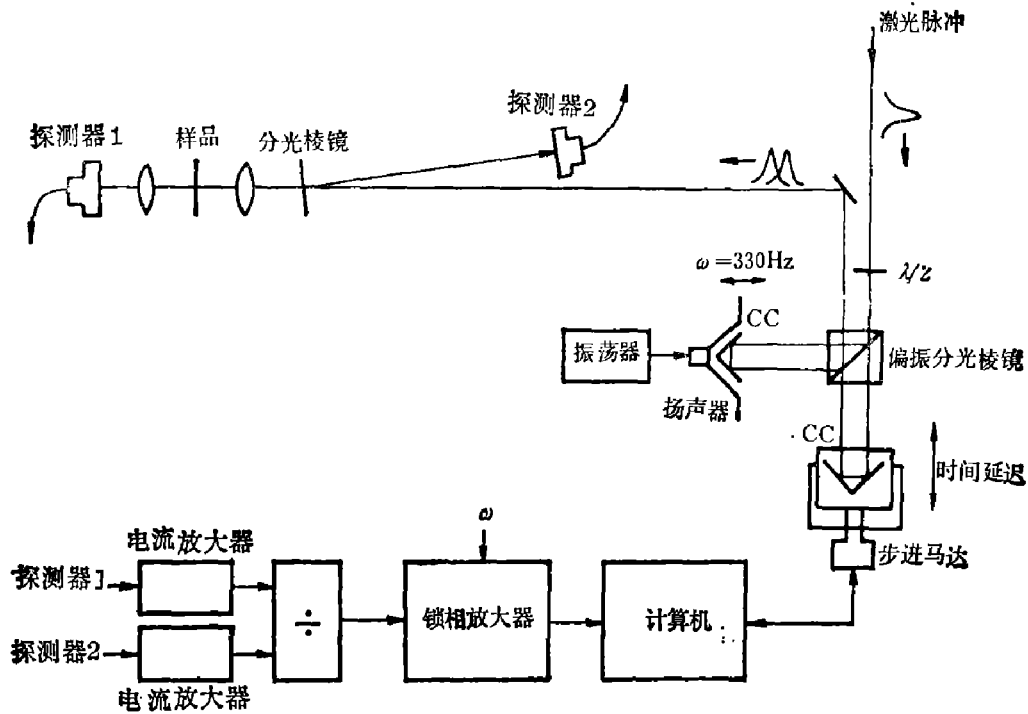


图 8 透射相关技术实验装置

Fig. 8 Experimental set-up for transmission correlation technique

即探测到的荧光信号正比于光致载流子密度的相关函数，显然也是两个激光脉冲延迟时间的相关函数。

Rosen 等人^[6]用这种技术测量了高掺杂 P-GaAs ($Zn: 6 \times 10^{18}/cm^3$) 中少数载流子的寿命，所用激光器为环形染料激光器 (< 0.5 ps, 610 nm)，实验结果如图 11 所示。得到电子寿命为 39 ± 7 ps。

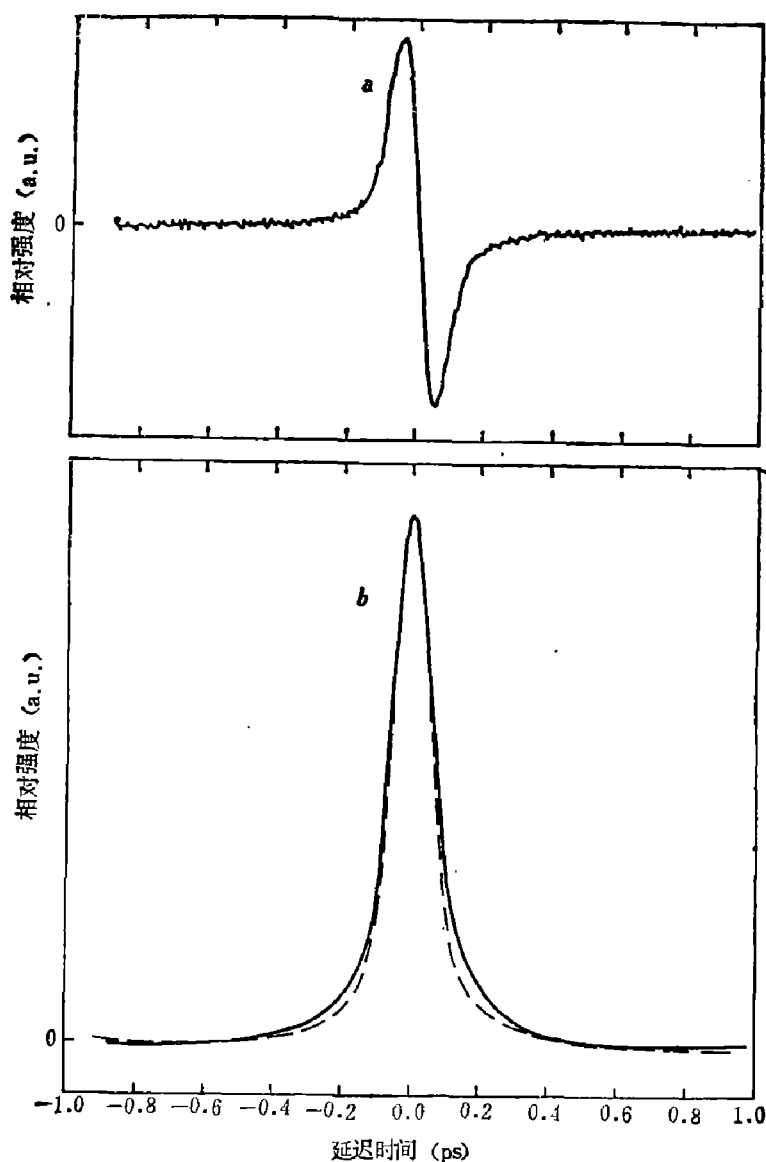


图9 透射相关曲线

(a) 由微分技术测得的透射相关峰 (b) 积分后的透射相关峰

Fig. 9

(a) The derivative dither trace of transmission correlation peak;
 (b) The corresponding integrated curve of transmission correlation peak

2. 频率上转换技术

频率上转换技术也称光学和频技术,它是用超短光脉冲作为时间门,测量瞬态过程的时间演变过程。与光学克尔盒相比,频率上转换技术适用于中等功率、高重复频率的连续输出脉冲激光器(如同步泵浦染料激光器),被测信号可以很弱,波长区分能力强,时间分辨精度受到激光脉冲宽度的限制,因此特别适用于时间分辨光谱测量。

频率上转换基本实验装置如图12所示。以测量瞬态光谱为例,激光脉冲分成两束,一束激发样品,产生瞬态荧光;另一束由角反射器返回,并引入时间延迟 τ 。两束光共轴作用于非线性晶体,产生频率为 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 的和频光,用波长表示时可写成

$$\frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}, \quad (4)$$

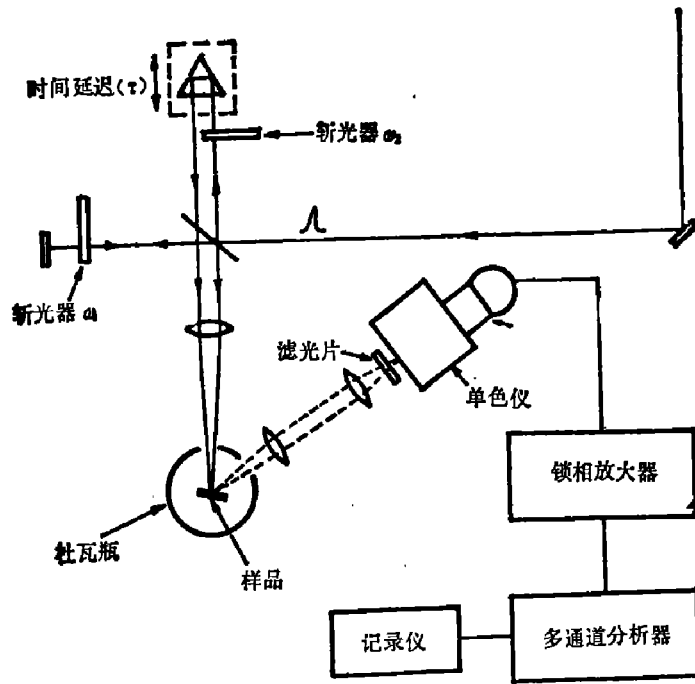


图 10 粒子数混合技术系统简图

Fig. 10 Schematic diagram of the population mixing technique

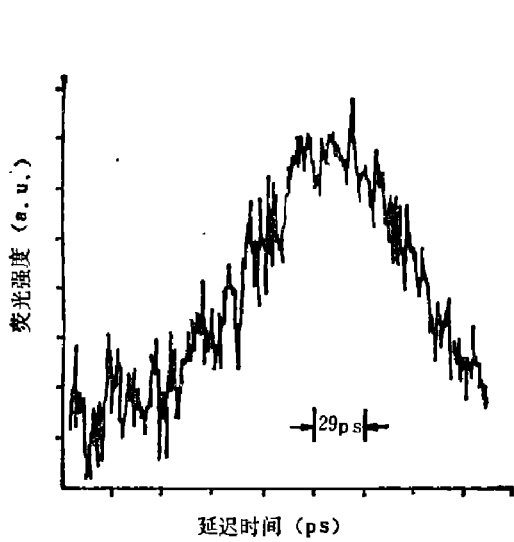


图 11 实验得到的相关函数(115 K、
发光波长840 nm)

Fig. 11 Measured correlation function
for P-GaAs ($6.4 \times 10^{18} \text{ Zn cm}^{-3}$) at 115 K
and 840nm

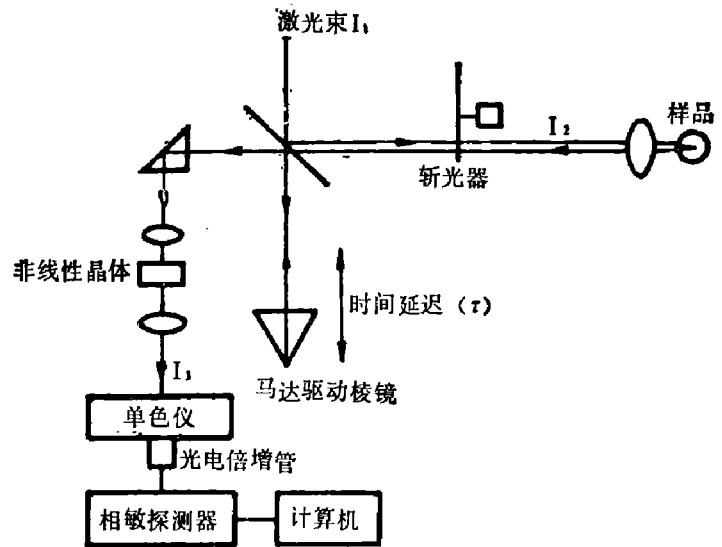


图 12 频率上转换技术示意图

Fig. 12 The schematic of the up-
conversion gate technique

式中 λ_1 为激光波长, 是固定的; λ_2 是被探测的荧光波长; λ_3 是实际探测到的波长, 可以人为地设置单色仪波长 (λ_3) 以达到探测不同 λ_2 的目的。显然, 借此可以得到一组不同延迟时间的光谱曲线。另一方面, 如果上述装置中不用单色仪分光, 而是探测荧光总强度, 则可以得到不同时间延迟的光强变化过程 (荧光衰减过程)。

Daly 和 Mahr 用这种技术测量了 CdSe 的时间分辨光谱^[7], 使用同步泵浦染料激光器 (10 ps), 激发强度 $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。图 13 系时间分辨光谱图。 $\tau = 20 \text{ ps}$ 时实验观察到中心

波长为 6820 \AA 宽荧光峰, 随着延迟时间增加, 荧光峰变窄, 并向长波移动。90 ps 之后, 峰宽和峰值位置基本不变, 这是由于等离子体冷却过程中电子-空穴形成液滴。通过这种时间分辨光谱还可以得到热电子弛豫过程的重要信息。例如可以根据光谱高能端的强度变化直接得到瞬态电子温度, 从而得到热电子分布的时间演变过程。

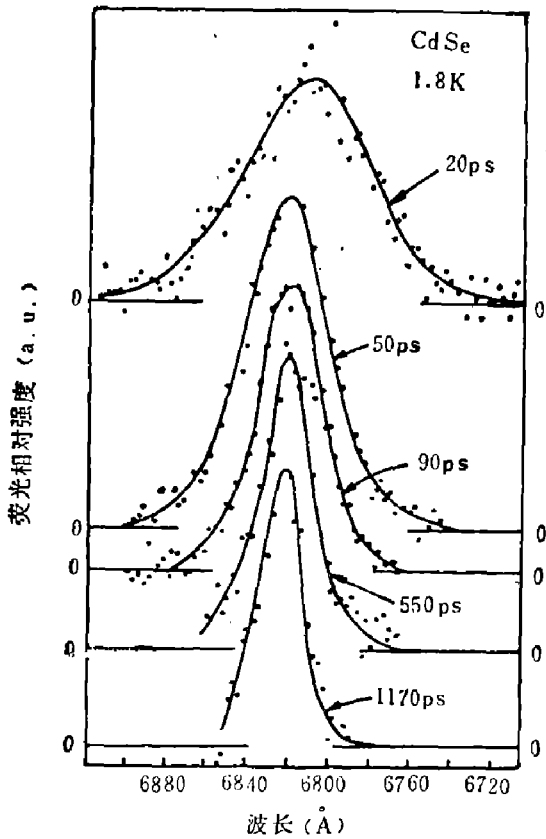


图 13 1.8 K 时 CdSe 的时间分辨光谱
Fig. 13 Luminescent intensity spectra from CdSe at 1.8 K for fixed time delays after the excitation

3. 激发-探测技术

在许多情况下, 瞬态弛豫过程并不伴随光发射(或者测量光发射有困难), 而常常伴随着样品某些光学性质的变化, 例如反射率、透射率的变化, 在这种情况下常采用激发-探测技术进行测量。在激发-探测技术中, 第一束光脉冲使被研究的样品处于激发态, 然后用第二束脉冲(时间延迟 τ) 探测激发态的时间演变过程。

O. V. Shank 等人利用激发-探测技术测量了 GaAs 中光激发载流子的吸收动力学过程^[8], 观察到热电子弛豫到晶格温度的时间常数为 4 ps, 激子屏蔽和带隙重正化发生在 0.5 ps 之内。实验装置如图 14 所示。由锁模染料激光器发生的光脉冲经放大, 同步泵浦酒精池和水池, 前者产生受激喇曼散射, 产生 7500 \AA 的脉冲光激发样品, 后者靠参量四光子相互作用产生

白光脉冲, 作为探测光, 样品为双异质结结构。分析实验结果可知: 未激发时有清晰的激子

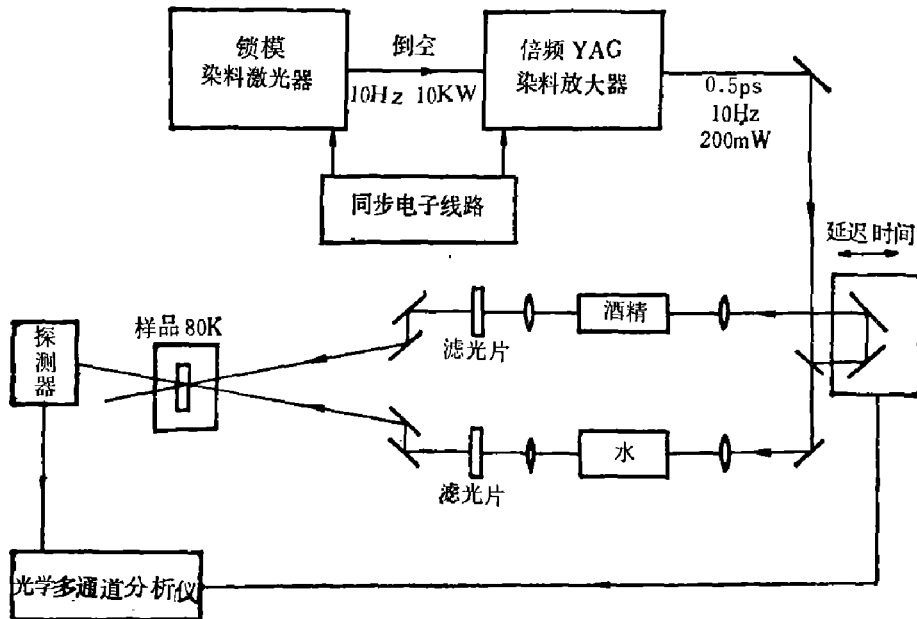


图 14 带边附近时间分辨吸收光谱实验装置

Fig. 14 Experimental arrangement of the time resolved nearband gap absorption spectroscopy

吸收线; $\tau=1\text{ ps}$ 时激子峰消失,这是由于大量光激发载流子造成激子屏蔽;观察到吸收边移动到未扰的自由激子之下,这是由于载流子交换相互作用能带收缩引起的; $\tau=12\text{ ps}$ 时,能量大于激子能量的透射增加,这是由于能带填充效应引起的(参见图 15)。

D. Von der Linde 等人用激发-探测技术研究了 GaAs、InP 材料中的时间分辨声子谱 (77 K)^[9],但使用的激发光脉冲和探测光脉冲是来自同一光源(同步泵浦染料激光器)的,激发、探测波长相同。实验装置如图 16 所示。

GaAs、InP 属 T_d 点群晶体,从(100)面散射出来的 LO 声子散射光的偏振方向与入射光偏振方向垂直,所以用适当的偏振片可以滤去激发光引入的散射。激发光只激发样品,产生 LO 声子,而探测光同时起激发和探测作用,但由探测光引入的 LO 散射光与 Δt 无关,只构成背景,而激发光引入的 LO 声子的变化造成散射光强度的时间变化,从而得到 LO 声子弛豫信息。实验得到 GaAs、InP 中非平衡 LO 声子的弛豫时间分别为 $7\pm 1\text{ ps}$ 和 $5\pm 1.5\text{ ps}$ 。

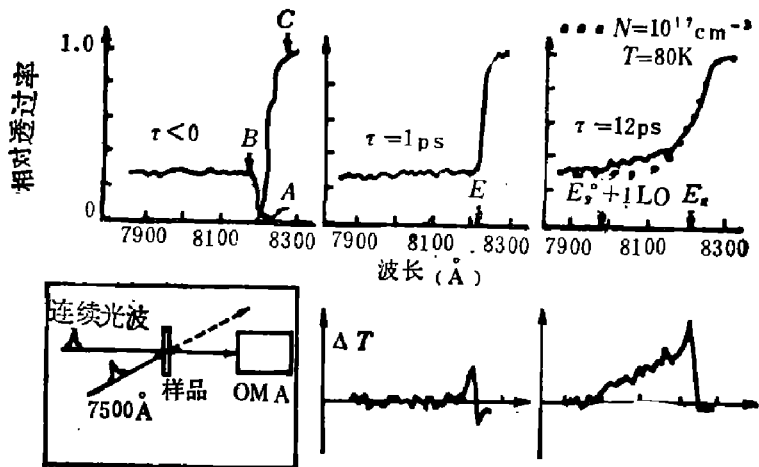


图 15 GaAs 激子共振线附近的时间分辨透射光谱和差分光谱
Fig. 15 Time-resolved transmission spectra and difference spectra of GaAs near the exciton resonance

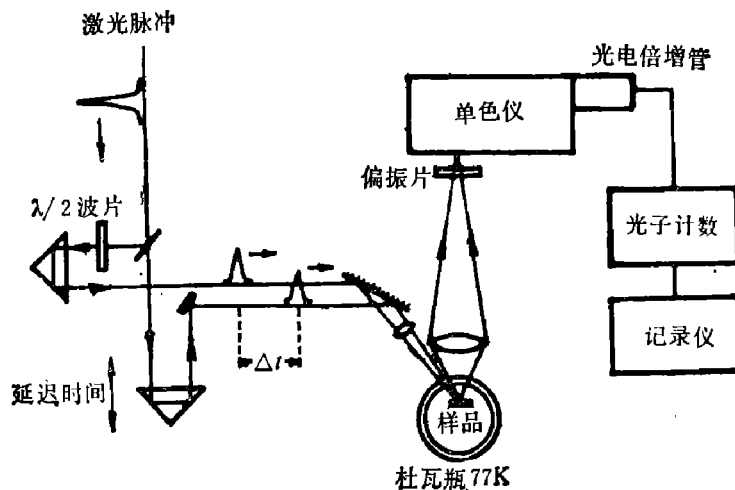


图 16 时间分辨声子谱实验系统
Fig. 16 Schematic of the time-resolved phonon spectroscopy

四、结束语

超短脉冲激光器在半导体其它研究领域中的应用也十分活跃,如微微秒光导开关^[10]、无定形材料的物理研究^[11]、半导体表面和界面瞬态过程的研究^[12]等方面。本文在介绍这方面的研究动态时,重点放在作者过去工作中曾接触过的实验技术和研究内容。

参 考 文 献

- [1] Shan J., *Solid State Elect.*, **21** (1978), 43.
- [2] Erskine D. J., Taylor A. J., and Tang C. L., *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984), 45.
- [3] Fork R. L. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981), 671.
- [4] Xu Zhong Ying and Tang C. L., *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984), 692.
- [5] Rosen D. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 935.
- [6] Xu Zhong Ying., Kreismanis V. G. and Tang C. L., *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 415.
- [7] Daly T. and Mahr H., *Solid State Comm.*, **25** (1978), 323.
- [8] Shank C. V. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979), 112.
- [9] D. Von der Lindle et al., *Proc. 15th Int. Conf. Phys. of semiconductors, Kyoto* (1980), 653.
- [10] Auston D. H., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975), 101.
- [11] Vardeny Z., et al., *J. De Physique*, **C7** (1981), 477.
- [12] Hoffman C. A., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), 536.

PICOSECOND AND FEMTOSECOND SPECTROSCOPY IN SEMICONDUCTORS

XU ZHONGYING

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This paper describes various time-resolved non-linear optical techniques which are applicable to semiconductors, such as hot luminescence correlation technique, transmission correlation technique, population mixing technique, up-conversion gate, and pump-probe technique. The examples of their applications to semiconductors are given.