

# 砷化鎵中熱載子的弛緩程序

孫建文 宋澤世  
逢甲電子系

## 1. 前言

以歷史的觀點來說，對熱電子(hot electron)問題作有系統的分析，可以追溯至一九四〇年。在那個時候整個科學趨勢正熱衷於絕緣體之介電崩潰研究；而熱電子的概念就是從這個時候開始的<sup>[1,2]</sup>。一些科學家研究半導體在高電場中的傳導現象，當電子之平均動能高於其熱平衡值( $\frac{3}{2} K_B T_L$ ,  $K_B$  為波茲

曼常數,  $T_L$  則為晶格溫度)時，即稱其為熱電子<sup>[1]</sup>。在有外力擾動的影響時，如電場或是光的激發下，其激發後之分佈函數會不同於熱平衡下之分佈函數。通常這樣的分佈函數是無法經溫度的關係表示出來，故被稱為“nonthermal”。

在近代半導體中，熱載子效應一直被熱烈地討論著。一般說來，熱電子現象是由幾個半導體基本性質所決定。例如能帶結構、電子-電子及電子-聲子散射率(scattering rate)等。從基本物理的觀點來看，了解載子的冷卻機制(cooling)是非常重要的；不僅如此，對於設計以半導體為材料的光或電開關元件而言，載子的冷卻程序有其不可忽視的地位。

對於研究半導體中熱載子現象的人來說，一九六〇年代末期，可說是一個重要的里程碑；那就是藉由光激發能製造出熱載子，甚至由其光譜中能解析出熱載子分佈的資訊<sup>[3]</sup>。由於 GaAs 的直接型能

帶結構，使得我們可以光譜學的方法來研究其熱載子在紅外線範圍內之效應。不過也由於有多種因素的影響，使得熱載子弛緩(hot carrier relaxation)分析起來變得非常複雜。而這些影響因素通常是一些散射效應(如 intravalley scattering from polar phonons, intervalley scattering, carrier-carrier scattering, carrier-phonon scattering)所引起的，但藉由光學技術所提供的最佳載子資料，我們可以進一步的討論其微觀的散射效應過程。

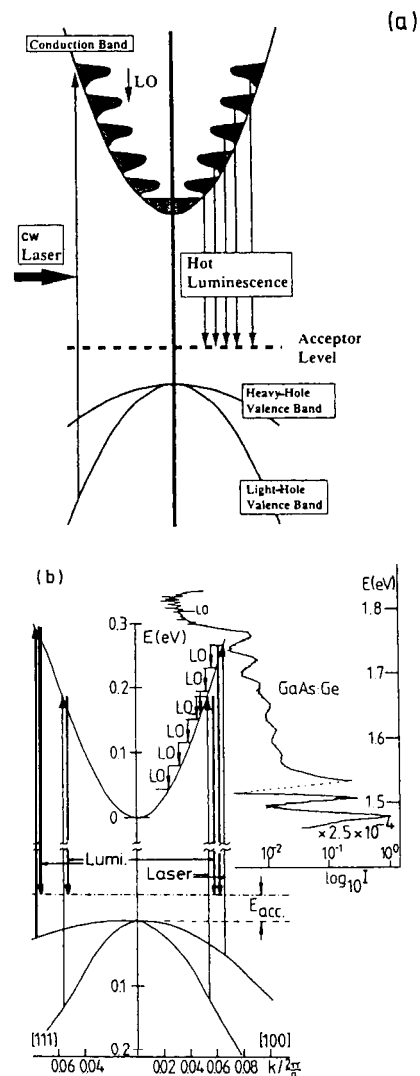
在此領域中另一重大的突破，則在光源的獲得-即超快(ultrafast)雷射的產生。此種雷射使得我們對於載子分佈的了解進展到很小的時間解析度中。由於不同的散射因素發生在不同的時間上，故可以利用不同的時間窗口下，單獨的研究每一種不同的效應；直到充分的了解每一種效應後，才可以建立起完整的系統模型以獲得足以信賴的實驗結果。

## 2. 熱電子的弛緩程序

一個被光激發的半導體在達到熱平衡前會經過多種不同的時程。在經過一束超短脈衝光的照射後，這些由光所激發的電子其能階仍會持續一段與激發光同相(coherent)的時間。這段時間的態可以用一個密度矩陣來表示之。通常此段“除相時間”(dephasing time-離開同相所需時間)比其他任何一種弛緩程序都還要快，而且即使是在除相時間

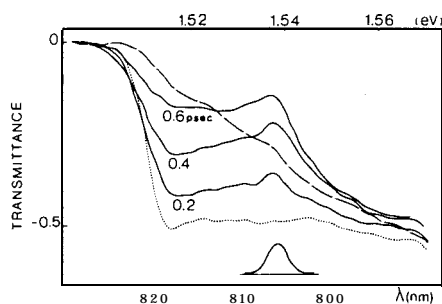
後，載子仍然是呈現非平衡的分佈。接著，因為載子-載子的碰撞使得載子系統重新分佈，並且由剛開始的非熱平衡分佈趨向於所謂的釋熱 (thermalized) 分佈；其中電子與電洞之分佈分別趨向於其個別的釋熱溫度(電子的溫度 $\rightarrow T_e$ ，電洞的溫度 $\rightarrow T_h$ )時之分佈，而這種分佈是不同於晶格溫度( $T_L$ )時的分佈。在載子-載子交互作用中彼此碰撞的兩個粒子，其系統能量是守恆的，所以並沒有能量的耗損。但是“動量及能量”(momentum and energy)卻在這些相互作用的粒子之間重新做了分配，使得電子的分佈形狀有了改變。在此之後，電子與電洞彼此間經由載子-載子碰撞而將能量及動能互相交換。所以此時的電漿可以一個載子的型式來看待，其溫度則是以  $T_c$  來表示之。同時電漿藉由與聲子的交互作用讓自身溫度降至  $T_L$ 。當  $T_c > 40^\circ\text{K}$  時，這個過程主要是發生在分佈中高能量的部分與光部聲子(optical phonons)的交互作用。光致激發的電子其弛緩主要是經由放射連續的 LO 聲子來達成的，直到其能量不足以放射 LO 聲子為止。當  $T_c < 40^\circ\text{K}$  時，光致激發的電子因為沒有足夠的能量來放出 LO 聲子，所以這時的能量損失主要是經由聲部聲子(acoustic phonons)的放射；而這個過程遠比 LO 聲子的放射率慢。接著光致激發的電子-電洞對將會結合使得半導體達到熱平衡。而此時  $T_c$  達到了晶格溫度  $T_L$ ；這個最後階段發生在奈秒之後。

在一九八二年，Zakharchenya<sup>[4]</sup>等人在激發能量大於能隙的狀況下，激發 p 型 GaAs 的晶體；這是第一次觀察熱電子的光致放光-hot(e,Å) luminescence。至今 hot(e,Å) luminescence-非熱平衡態電子與中性雜質受體結合放光，已經大量地被應用在砷化鎵中熱載子之量測<sup>[5-8]</sup>。其基本的機制



□ -. (a) Schematic of cw spectroscopy of ultrafast processes in GaAs. The vertical arrow on the left shows excitation of electrons from the light-hole valence band to the conduction band by a cw dye laser. The steady-state distribution of electrons consists of a series of peaks, spaced by the LO-phonon energy. Individual electrons take only a few hundred femtoseconds to relax through this cascade. The luminescence transitions are indicated as vertical arrows. For clarity only processes involving the light-hole band are shown in (a). In the experiment, equivalent processes involving the heavy-hole band are superimposed. (b) This figure shows hot-electron luminescence near point  $\Gamma$  to scale. The steady-state distribution of electrons excited both from the heavy- and the light-hole bands are shown to scale. The inset on the right-hand side shows the corresponding luminescence spectrum on a logarithmic scale. (來源: G. Fasol et al., 1990<sup>[7]</sup>)

(參閱圖一(a)) 是在半導體晶體中摻入 p 型雜質受體，使光致激發電子與電洞結合放光；但此電洞是位於雜質受體的能階上，並且已呈現熱平衡狀態。圖一(b)顯示了熱電子的放光光譜及其譜線之振盪。若一束接近單色的雷射光照射到 GaAs 時，會將電子從 light-hole、heavy-hole 及 split-off 能帶激發到導電帶上三處很窄的能階範圍內。這些被激發的電子藉由放射出 LO 聲子來達到弛緩。對於 polar 半



圖二. Time resolved transmittance spectra (log,, transmission) of GaAs at 15 K for different time delays between the pump and probe pulses. The dotted-line curve represents the transmission at  $t=0$  psec (just before the excitation). The dashed curve corresponds to a delay of 4.2 psec, a time significantly longer than the pump-pulse duration (0.5 psec FWHM). The pump-pulse spectrum is displayed in the lower part of the figure.  
(來源: J.L. Oudar et al., 1985<sup>[10]</sup>)

導體而言，在電子-電子及電子-電洞散射效應可以忽略的情況下，當激發電子的多餘動能(excess kinetic energy)大於  $\hbar\omega_{LO}$  時，其最重要的散射機制就是 LO 聲子散射。hot(e, Å) luminescence 與 band-to-band 的放光機制不同，沒有光致激發的電洞參與放光(參閱圖一(a))，故可以讓我們單獨研究光致激發電子的行為。此外，這種放光機制也反映出了另一種事實，那就是在注入低濃度的載子密度時，是經過一次接一次的 LO 放射來達到弛緩的(參閱圖

一(b)1.6~1.8 eV 間譜線之振盪)。

### 3. Bulk GaAs 中超快的釋熱現象

在半導體物理中，非平衡態載子的性質是一個基礎性的討論話題。而這些性質同時也影響著在高電場下操作之超快及超小型半導體元件。因此半導體中載子的非平衡態及傳導性質，都被以多種方法廣泛地研究著。光吸收(optical absorption)以一種簡單直接的方式製造出非平衡態的載子，而其光譜則提供了決定載子分佈的最佳資料。不論是在基礎或是實際應用上，載子冷卻的第一階段是個非常值得討論的話題；但是由於此一階段的時間非常的短，所以很難去量測。通常這段時間大約是 100fs 或是更短。而飛秒(femtosecond)級的超短光脈衝則可以提供在如此短時間內的暫態量測，並將載子在時間及空間上之交互作用及弛緩過程解析出來。

一九七九年，Shank<sup>[9]</sup>等人則做了 bulk GaAs 的量測，使用 sub-picosecond 的光脈衝，以高於傳導帶數百 meV 的能量激發出熱載子的分佈。而 Oudar<sup>[10]</sup>等人則以接近能隙的飛秒脈衝激發試驗了 GaAs 中載子的非熱平衡分佈，圖二則表示了實驗主要的結果。在  $t=0$  之前則可以看到 bulk GaAs 能帶邊緣的吸收。當激發脈衝到達樣本時，高密度的光致激發非平衡態載子大量地注入樣本。在此實驗中激發脈衝的能量被限制在很窄的能階範圍內，所以其脈衝寬度相對地就擴展到了 500 飛秒；此光源是應用一個很窄的干涉型濾波器達到的。雖然是如此強的激發光，但在一束很弱的探測脈衝下，其吸收光譜仍然可以看到一個 hole-burning(參見圖二)。根據線型分析的結果，當在密度  $2-3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  時，其散射時間為 200-300 飛秒。這樣的實驗是在 quasi-steady-

state 下完成的，也就是說激發的時間要比釋熱(thermalization)時間長的多。而此釋熱時間是由其 hole-burning 光譜作線型分析所得到的。之後，接近能隙能量、寬 8 飛秒的光脈衝也已經發展出來應用在量子井樣本上，以研究其時間解析的四波混合(time-resolved four-wave mixing)反應，並且使得 2D(量子井)上的遮蔽動態(screening dynamics)也可以被解析出來<sup>[11]</sup>。在這個飛秒級的 photon echoes 實驗中，發現到載子-載子散射效應對於電子-電洞的除相時間(dephasing time)而言是主要因素。另外藉由 9 飛秒的紅外線脈衝及偏振分析下，量測到 bulk GaAs 在室溫下動量弛緩時間大約是 25~60 飛秒間<sup>[12]</sup>。

就在最近，連續波熱放光(CW hot luminescence)<sup>[7]</sup>技術也已經被用來解析 GaAs 中熱電子(當冷電子位於導電帶底端形成費米海(Fermi sea)的情況下)散射的動態資訊。當在這樣的高斯載子分佈狀況下研究其散射率時<sup>[5]</sup>(在此指砷化鎵中，非平衡態之單一電子損失能量給一個由光激發且經弛緩(thermalized)後之“電子-電洞”電漿)，可由因電漿存在與不存在的兩種情況下，比較其非平衡態電子與中性雜質受體結合後之發光強度來決定。當達到最大密度時( $n=p=8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )，可以發現到載子-載子散射率與極化散射率同樣的重要。相對於穩定態(steady-state)的量測而言，我們可以藉由飛秒級的時間解析放光(time-resolved luminescence)的技術來研究其時間暫態上的載子分佈。對於 bulk GaAs 中光致激發載子的最初弛緩階段，我們可以由其時間解析放光光譜中得到一些有用的資料。在一九八九年，Zhou<sup>[13]</sup>等人在 300 飛秒的時間解析度下，將激發-偵測(pump-probe)的吸收及反射的研究與放光

光譜作一比較。他們的結論是，當注入載子的密度達到  $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$  時，載子-載子散射將會嚴重的影響到光致激發載子的弛緩過程。之後，在一九九一年，Elsässer<sup>[14]</sup>等人採用 100 飛秒解析度的 upconverted 放光光譜技術；其結果顯示了，當光致激發的能量為 1.93eV 而且注入載子達到很高的密度時，即使時間是在小於 100 飛秒的情況下，電子與電洞並不會形成某一特定能階的分佈；相反地，其在能階上仍然具有相當範圍的分佈(對電子而言，至少是 300meV)。在 GaAs 中非平衡載子分佈下，若載子濃度低到  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  時，此時載子-載子間的散射率會等於 LO 聲子的散射率，其大約是 150fsec。<sup>[15-17]</sup>

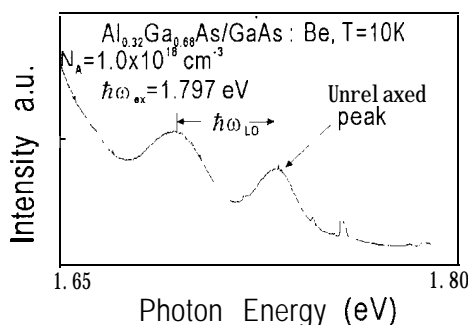
#### 4. 量子井中熱電子散射實驗

熱載子性質雖有很多仍待討論，但對於 bulk GaAs 中的熱載子弛緩，在經過這許多的實驗後已經大致地了解了；然而，在載子-載子散射率上，2D 結構下的實驗數據顯然比 3D 結構的資料少得多；所以我們對 2D 熱載子性質的認識仍是相當地模糊。在一九九三年，J.A. Kash<sup>[18]</sup>做了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  量子井的實驗，以研究 2D 中熱電子將能量傳給釋熱後電子-電洞電漿的能量損失率；而 Knox<sup>[19-21]</sup>等人則對 2D 中載子分佈的性質做了四次的試驗，在這些報告中結論出了電子由最初的分佈到開始散射的時間為 100 飛秒，而在無參雜的量子井中，當注入載子濃度達到  $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  時，載子會在 200 飛秒時釋熱。

所以我們在這一次的實驗中，做了載子濃度低於  $10^{10} \text{cm}^{-2}$  分佈下的時間解析量測。我們以一束超快光脈衝激發樣本，並量測其在不同光激載子濃度

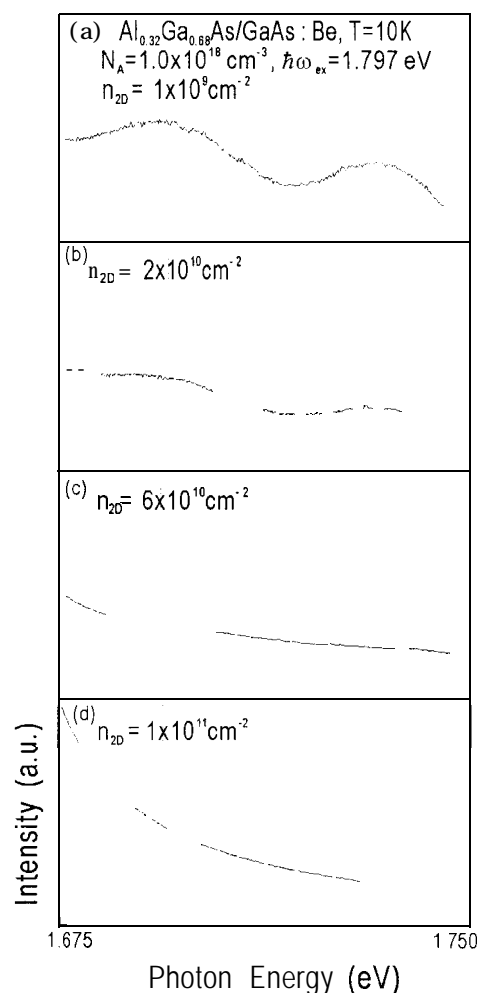
下時間積分的熱(hot(e,Å))放光光譜。我們不但可以激發出不同密度的載子，由於試驗的光脈衝的寬度是 120 飛秒(小於光激載子的 LO 聲子放射率)，所以我們甚至於可以製作出高度非平衡態的分佈載子。藉著所量測的熱放光光譜的第一個未弛緩尖峰，可以確定我們所激發的熱載子其分佈是在 LO 聲子放射時間以內(~150fsec)<sup>[22-27]</sup>。

我們所使用的樣本是 5nm 的 GaAs wells，x 參雜比例為 0.32，barrier 是 25nm 寬。樣本中每個 well 中央均參雜了寬 1nm 的鉍，其濃度為  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。整個結構是以未參雜的 GaAs 為基底並沿[100]方向堆積了四十層的 well。在實驗中樣本置於一個循環冷卻的低溫瓶裡保持在 10K，以確定所有的雜質受體均為電中性並減低溫度造成 LO 聲子的程度。熱放光光譜是經由一台 triplemate 光譜儀解析後，再由液態氮冷卻的 CCD 光偵測器擷取之。實驗中用到了兩種光源，分別是 CW dye 雷射及 self-mode-locked Ti:sapphire 雷射，兩者均由氬離子雷射所激發。CW dye 雷射放射能量為 1.797eV；Ti:sapphire 雷射同樣也是在 1.797eV，脈衝寬度為 120 飛秒並操作在 80MHz 脈衝頻率。整個實驗進行當中均使用多頻光波分析儀監視光脈衝的寬度。



圖三  $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}/\text{GaAs}$  量子井樣本以染料雷射連續激發所取得之 PL 光譜；激發的波長為 690nm。其中 unrelaxed peak 即為用以計算之尖峰位置。

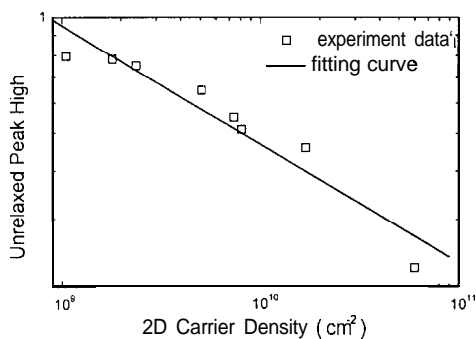
圖三顯示的是以染料雷射激發所取得之光譜。由於光子與 GaAs 及  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  的 TO 聲子散射，所以在 1.745eV 與 1.756eV 處的尖峰是第一階的拉曼尖峰；而在此報告中我們並不會進一步討論此拉曼光譜。在圖三光譜中第一個尖峰是因為從低的重電子能帶激發並且尚未弛緩的熱電子與中性雜質受體結合放光。而從重電子能帶激發且已經損失一個



圖四 以 self-mode-locked Ti:sapphire 脈衝雷射當作激發光源並依其不同光子密度下所取得之 PL 光譜。激發的波長與 cw dye 雷射相同，均為 690nm；脈衝寬度則為 120fsec。各光譜中  $n_{20}$  為其相對應之注入載子濃度。

LO 聲子能量的熱電子能量則剛好等於從輕電子能帶激發且尚未弛緩的熱電子之能量；所以第一個 LO 聲子的尖峰可以說是被遮蓋了。

圖四顯示的是以 self-mode-locked Ti-sapphire 雷射激發所取得之光譜。藉由聚焦的改變，我們可以調整注入載子之濃度(光激載子的密度可以從樣本上雷射光點大小及量子井樣本對此波長的吸收係數計算得到)。取光譜的口徑則是調到雷射光點中心，並只取整個光點大小的一半；這樣做是為了將載子因非均勻注入所引起的誤差因素減到最低。由 self-mode-locked Ti-sapphire 雷射當作激發光源並改變其光點大小，我們可以注入從  $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  到  $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  密度變化的載子；其相對應量測的光譜則標示在圖四的(a)到(d)。當載子密度為  $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  時，未弛緩尖峰的高度減小；隨著注入載子密度增加到  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，尖峰也跟著消失。所以根據未弛緩尖峰的高度也可以得出載子在最初能階的密度，但其中同時也包含有變寬(broadening)的機制(例如雜質受體間的交互作用)。



圖五. 在 120fse 脈衝實驗中，以注入載子的密度為函數，畫出每個光譜中未弛緩尖峰相對於背景的高度。其中 fitting curve function =  $1 \times 10^3 \cdot n^{-\frac{1}{3}}$  (n 為 2D 載子密度)

在圖五中我們以注入載子的密度為函數，畫出了每個光譜中未弛緩尖峰(相對於背景)的高度。由圖五中的資料可以看出隨著注入載子密度增加，未弛緩尖峰的高度也跟著減小；所以很明顯地，載子-載子散射變得越來越重要<sup>[15]</sup>。由於在實驗中注入的載子濃度遠小於參雜濃度，所以由雜質受體所引起的遮蔽效應(screening)是可以忽略的。經內插法的計算後，在其高度為 CW 實驗資料的一半時，注入載子的濃度為  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。而這個值代表了在此濃度下的散射效應中，不論是經由 LO 聲子放射或者經由載子間的交互作用，兩者皆具有相同之重要地位。根據實驗結果，載子間的散射率( $\tau_{e-e}$ )與載子-LO 聲子散射率( $\tau_{e-LO}$ )的比率關係大約為

$$\frac{\tau_{e-e}}{\tau_{e-LO}} \propto n^{-\frac{1}{3}} \quad (n \text{ 為 } 2D \text{ 濃度})。$$

與以前所做的資料<sup>[15,28]</sup>比較下，發現到在此 2D 結構中兩種散射率相等時的密度會較 3D 結構中來的低(2D 中密度  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  對應到 3D 密度的  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ )。我們認為這是因為在量子井中遮蔽效應較弱的關係。另外要考慮的因素則是在 2D 結構中  $\text{HH}_1$  能帶上的質量並不同於 3D 結構中的重電洞質量；所以在 2D 與 3D 結構的實驗中，重電洞或許會扮演著更為重要的角色。此外要注意的一點就是，我們所做的實驗與之前 Knox<sup>[19,20]</sup>等人所做的實驗並不相同。在他們所做的實驗中，注入載子的平均能量為 20meV，這個能量比釋熱後載子的平均能量( $kT=28\text{meV}$ )要來的小。從另一個角度來看，注入的載子所面對的環境是一個冷卻而非平衡的分佈。

基本上我們的實驗提供了以熱放光(hot(e, Å)

luminescence)來研究在光致激發非平衡載子分佈下載子-載子與載子-聲子散射間彼此競爭的程度。隨著注入載子密度的改變，未弛緩尖峰的高度也跟著變化。所以根據我們實驗的結果，當注入載子密度低於  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  時熱電子會較傾向於將能量損失給晶格。而當密度由  $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  增加到  $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  時，載子間散射率會開始變得越來越大；其中當密度為  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  時載子間的散射率會相當於載子-聲子散射率。一直到密度大於  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  後，載子-載子散射才會變成主要的散射機制。

#### 參考資料

1. H. Fröhlich, Proc. R. Soc. A118, 521(1947)
2. H. Fröhlich, and F. Seitz, Phys. Rev. 79, 526(1950).
3. J. Shah and R.C.C. Leitz, Phys. Rev. Lett. 22, 1304(1969).
4. B.P. Zakharchenya, D.N. Mirlin, V.I. Perel, and I.I. Reshina, Sov. Phys. Usp. 25, 143(1982).
5. D.N. Mirlin, I.Ya. Karlik, L.P. Nikitin, I.I. Reshina, and V.F. Sapega, Solid State Commun. 37, 757(1981).
6. J.A. Kash, Phys. Rev. B40, 3455 (1989).
7. G. Fasol, W. Hackenberg, H. P. Hughes, K. Ploog, E. Bauser, and H. Kano, Phys. Rev. B41, 1461(1990).
8. C.L. Petersen and S.A. Lyon, Phys. Rev. Lett. 65, 760, (1990).
9. C.V. Shank, R.L. Fork, R.F. Leheny, and J. Shah, Phys. Rev. Lett. 42, 112( 1979).
10. J.L. Oudar, D. Hulin, A. Migus, A. Antonetti, and F. Alexandre, Phys. Rev. Lett. 55, 2074(1985).
11. J.Y. Bigoy, M.T. Portella, R.W. Schoenlein, C.V. Shank, and J.E. Cunningham, Vol.53 ( New York; Springer, 1990), p239.
12. M.T. Portella, J.Y. Bigot, R.W. Schoenlein, and C.V. Shank, Appl. Phys. Lett. 60, 2123( 1992).
13. X.Q. Zhou, G.C. Cho, U. Lemmer, W. Kutt, K. Wolter, and H. Kurz, Solid State Elec. 32, 1591(1989).
14. T. Elsaesser and J. Shah, Phys. Rev. Lett. 66, 1757(1991).
15. K.W. Sun, M.G. Kane, and S.A. Lyon, Europhys. Lett. 26, 123 (1994)
16. B.P. Zakharchenya, V.D. Dymnikov, I.Ya. Karlik, and I.I. Reshina, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 573 (1980).
17. J.A. Kash, J.M. Hvam, and J.C. Tsang, Phys. Rev. Lett. 54, 2151 (1985).
18. J.A. Kash, Phys. Rev. B48, 18336 (1993)
19. W. Knox, C. Hirlimann, D.A.B. Miller, J. Shah, D.S. Chemla, and C.V. Shank, Phys. Rev. Lett. 56, 1191 (1986).
20. W.H. Knox, D.S. Chemla, G. Livescu, J.E. Cunningham, and J.E. Henry, Phys. Rev. Lett. 61, 1290 (1988).
21. W.H. Knox, Solid State Electron. 32, 1057 (1989).
22. B.P. Zakharchenya, P.S. Kop'ev, D.N. Mirlin, D.G. Polakov, I.I. Reshina, V.F. Sapega, and A.A. Sirenko, Solid State Communications 69, 203 (1989).
23. C.V. Shank, R.L. Fork, R. Yen, J. Shah, B.I. Greene, A.C. Gossard, and C. Weisbuch. Solid State Commun. 47, 981 (1983).
24. J. Shah, IEEE J. Quantum Electron, QE-22, 1728 (1986).
25. S.A. Lyon, Superlattice and Microstructures 3, 261 (1987).
26. D.N. Mirlin, and V.I. Perel', Semicond. Sci. Technol. 7, 1221 (1992).
27. D. Collings, K.L. Schumacher, F. Raksi, H.P. Hughes, and R.T. Philips, Appl. Phys. Lett. 64, 889 (1994).
28. A. Leitenstorfer, C. Furst, Alaubereau and W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. 76, 1545 (1996).