

[研究新領域報導]

半導體的超快物理現象研究

台灣大學凝態科學研究中心 張玉明

一、前言

二十世紀以來，人類科技文明及物理、化學、材料、電機工程等科學領域的進展，與半導體材料的研究發展有密切關聯性。自從二十世紀初期，科學家利用量子力學理論為基礎，建立原子結構與電子能帶的觀念與模型，成功解釋半導體的光學吸收、螢光、導電、比熱…等等物理特性；再經過數十年的努力，科學家已能藉由晶體成長技術，調控半導體的元素成分比例與晶格結構，改變半導體的電子能帶結構，使其物理特性也隨之變化；利用這些「人造的」物理特性，進而設計出各種有實際應用價值的半導體光電元件。舉例而言，自從 1947 年發明電晶體之後，科學家陸續研發出電子邏輯元件、積體電路、個人電腦，到目前當紅熱門的藍光半導體雷射、太陽電池、白光發光二極體…等等光電產品，證明半導體科學研究與應用，早已深入現代生活，扮演不可或缺的角色。

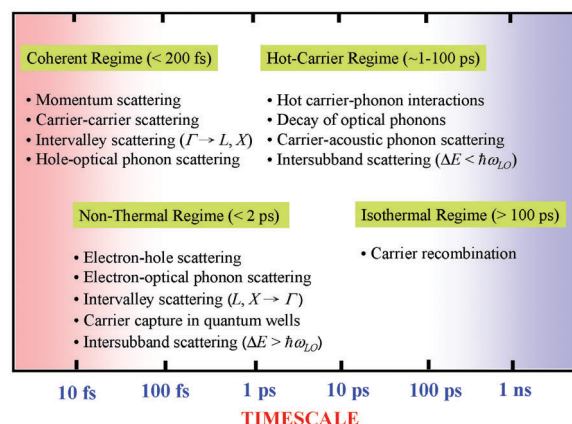
二、半導體的超快物理現象

在半導體材料與光電元件研發歷程中，為追求光電元件更快的頻率響應與訊號傳輸效率，科學家對於半導體內的瞬時(transient)或超快(ultrafast)物理現象，一直抱持高度好奇心與濃厚研究興趣。當半導體受時間極短外力作用時(例如利用飛秒雷射脈衝照射樣品)，剛被激發而處於非熱平衡狀態的自由電子電洞對，需不斷地透過與週遭晶格結構或其他帶電粒子的散射機制，交換彼此的能量或動量，經歷數個能量或動量的鬆弛(relaxation)過程，達到整個樣品系統的熱平衡狀態，最後再逐步恢復到受到外力作用之前的物理狀態。這些因瞬間外力作用，造成的散射過程動態變化，即稱為半導體的超快物理現象。研究這些散射機制的能量或動量鬆弛過程與其所需時間，正是半導體超快物理現象研究的重

要課題。本文我們將不深入探討這些散射機制，僅介紹在不同時間尺度下半導體可能經歷的散射機制，使讀者有對半導體超快物理現象有宏觀的認識。

圖一將半導體超快物理現象根據主要發生的時間尺度，區分為四個時間區域：同調時區(coherent regime)、非熱平衡時區(non-thermal regime)、熱載子時區(hot-carrier regime)、及等溫時區(isothermal regime)，並列舉不同時間區域內半導體可能經歷的散射機制[1]。

- (1) 同調時區：當雷射脈衝入射半導體激發電子電洞的瞬間，被激發的載子與雷射電磁波間存在固定的相位關係，然而被激發載子間的同調性(coherence)，會因彼此的動量散射、載子-載子散射、載子-光聲子散射、或能帶間的躍遷過程而迅速失調(dephasing)，此過程大約發生在脈衝激發後的 100~200 飛秒(femto second, 10^{-15} 秒)內。量測此時區內發生的超快物理現象，對於建立量子動態理論描述半導體內部的入射電磁波、帶電粒子、與晶格結構之間瞬時交互作用，是相當重要的驗證方法。
- (2) 非熱平衡時區：當脈衝雷射激發的自由電



圖一 半導體常見的超快物理現象與時間尺度關係圖

子電洞對，經過失調散射過程後，仍然處於非熱力學平衡狀態，此時電子電洞能量分佈，尚無法以統計物理的費米—迪拉克分佈函數來描述；換句話說，電子電洞狀態在這個時區尚無法用熱力學的溫度概念來描述。研究這時區各種散射機制，能幫助我們建立半導體如何從雷射脈衝激發瞬間的量子狀態演變成古典統計狀態。

- (3) 熱載子時區：因電子與晶格的比熱不同，在此時區帶電粒子的溫度仍大於晶格溫度，甚至電子與電洞間也可能處於不同的溫度。要讓整個系統達成熱平衡所需的時間，取決於研究的樣品。通常電子或電洞達成自身的熱平衡溫度需數百飛秒，而達成彼此的熱平衡溫度則需數皮秒(pico second, 10^{-12} 秒)的時間。如果電子電洞與晶格要達成熱平衡，則須經歷一連串的載子—聲子散射過程，讓載子與晶格交換能量與動量，而此過程需時數百皮秒。值得注意的是，載子—聲子散射也會造成樣品內聲子能量及動量分佈的不平衡現象。在熱載子時區，半導體內載子與聲子間有相當複雜的交互作用過程。
- (4) 等溫時區：當半導體內所有載子與聲子均已達成彼此間的熱平衡，系統處於等溫狀態時，仍需考慮因為雷射激發產生的自由載子，如何透過電子電洞復合輻射光子、缺陷捕獲、或聲子散射等非輻射方式，把處於激發態的能量完全釋放，回復到最初的物理平衡狀態。此過程可能需費時數百皮秒或甚至奈秒(nano second, 10^{-9} 秒)、微秒(milli second, 10^{-6} 秒)等級的時間。

這裡需強調的是各時間區域內發生的散射機制，實際上在脈衝雷射入射的瞬間即已開始進行，各時間區域是彼此重疊而無法明確劃分。此外，各散射機制間也會互相影響，例如在同調時區載子的失調過程，即會對非熱平衡時區的電子、電洞分佈函數造成影響；在非熱平衡時區內聲子的釋放或吸收，也可能對熱載子時區中，電子電洞達成熱分佈的過程做出貢獻。每種散射機制是否參與光激載子的能量與動量鬆弛過程，與半導體材料的能帶結構、晶格結構、雜質分佈、聲子結構、介面特性、激發光子的能量、強度等

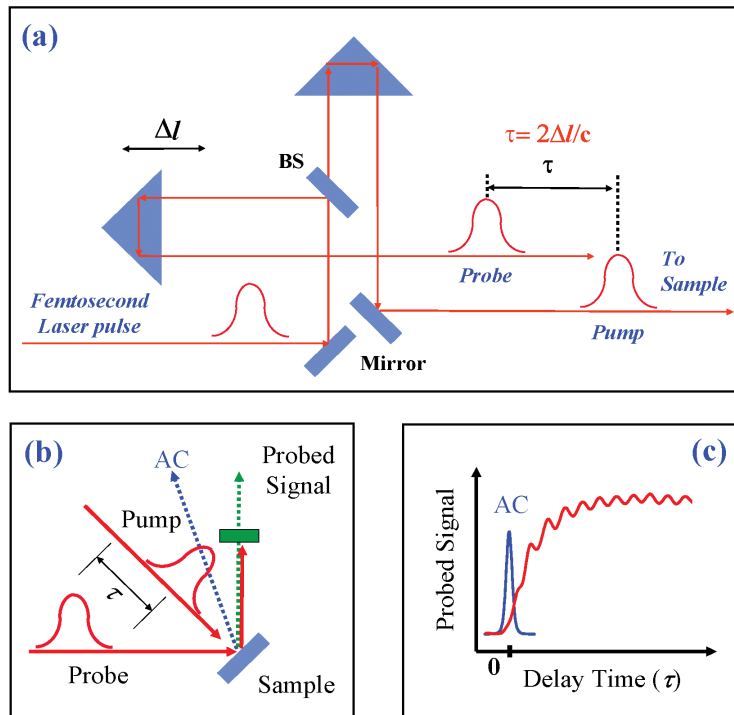
物理參數有密切關聯。

三、時間解析實驗技術

早期由於電子儀器量測技術與脈衝雷射光源的限制，時間解析實驗技術只有奈秒或次奈秒等級的時間解析度，僅能研究鬆弛時間較長的半導體超快物理現象。當科學家有興趣的超快物理現象，發生的時間越來越快時，如何縮短雷射脈衝寬度以增進實驗技術的時間解析度，成為關鍵的技術問題。在 80 年代，由於 CPM (Colliding- Pulse Mode-locked) 染料雷射發明，可以產生小於 100 飛秒、620 奈米的脈衝雷射光源，使研究在次皮秒時間尺度的超快現象變成可能。到了 90 年代，摻鈦藍寶石(Ti:sapphire oscillator)固態雷射的發明，其雷射波長可調範圍達到 700 奈米-1100 奈米，脈衝寬度更可輕易達到 10 飛秒以下，使得超快物理現象研究的時間尺度推進到飛秒等級。而目前最新進展，則是利用高階倍頻技術(high-order harmonic generation)，將摻鈦藍寶石雷射放大器輸出光，由紅外光波段延伸至遠紫外光甚至軟 X 光波段，產生的雷射脈衝寬度可達次飛秒或原秒(attosecond)等級，以研究原子內層電子的光學躍遷過程及非線性光學特性。

典型的時間解析實驗是利用光學的激發—探測(pump-probe)技術來進行，圖二描述實驗設置的基本概念。原則上將兩道雷射脈衝（稱為激發與探測脈衝），藉由調整彼此之間的光程差，決定兩道脈衝到達樣品的時間差，而這時間差稱為激發與探測脈衝的延遲時間(delay time)（圖二(a)）。實驗過程中，激發脈衝先行到達樣品，造成其物理特性瞬間變化並隨時間快速演化。此隨時間演化的過程，則由隨後到達的探測脈衝加以探測。因為探測脈衝亦為超快雷射脈衝，其量測的光學訊號可視為在延遲時間瞬間，樣品中物理狀態的反應（圖二(b)）。藉由控制激發與探測脈衝的延遲時間，即可建立探測訊號與延遲時間的量測曲線（圖二(c)），而激發脈衝造成樣品的超快現象可經由分析此量測曲線得知。

至於探測的訊號，則根據研究的物理現象來設計，其中最常探測的物理量是利用樣品的線性光學反射率或透射率，以研究介電常數（包含折射係數及吸收係數）的瞬時變化。若探測樣品的光學二倍頻、光學三倍頻、同調拉曼散射



圖二 (a)光學激發－探測實驗(pump-probe)的設置概念。調整激發與探測脈衝之間的光程差($2\Delta l$)，可控制兩道脈衝到達樣品的延遲時間($\tau = 2\Delta l / c$)；(b)量測激發與探測脈衝在樣品表面產生的 AC 訊號 (autocorrelation)，即可定義實驗的時間零點；(c)藉由分析探測光學訊號隨延遲時間變化的關係，即可獲知半導體受雷射脈衝激發產生的超快物理現象

(CARS)、兆赫輻射等非線性光學訊號，可研究更多樣性的半導體超快物理現象。圖二僅描述時間解析實驗設置的基本概念，近年來科學家利用超短脈衝、高能量、或可調波長的超快雷射光源，搭配細膩的激發－探測光路設計，精進實驗的時間解析度及量測微弱訊號的訊噪比，使得很多在飛秒或次飛秒時間尺度的半導體超快物理現象研究變成可能。

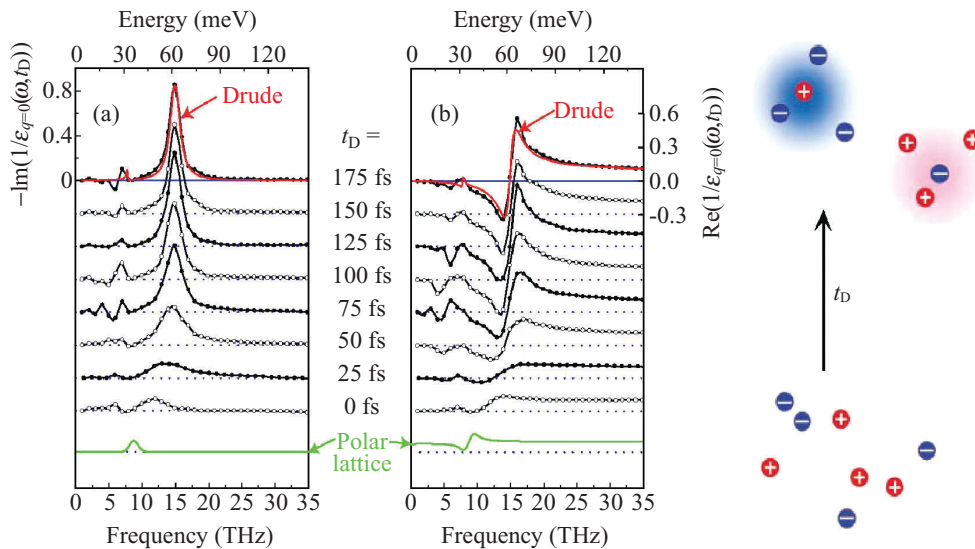
四、半導體內準粒子的形成機制研究

以下我們透過三篇研究論文，介紹最近幾年科學家利用超快雷射時間解析實驗技術，研究半導體受飛秒雷射脈衝激發時，如何形成電漿子(plasmon)、同調聲子(coherent phonon)等準粒子(quasiparticles)，及這些準粒子因電磁作用力形成耦合子(LO phonon-plasmon coupling mode/LOPC mode)的最新研究。此研究主題企圖探討脈衝雷射瞬間激發的自由帶電粒子或晶格振動，如何透過半導體的介電質屏蔽效應(dielectric screening effect)，及彼此的電磁作用力，形成具有集體運動行為的準粒子。有趣的問題是：這種屏蔽效應

或電磁交互作用是否需要一些時間來完成？

實際上，在 90 年代這問題一直存在於量子動態理論(quantum kinetic theory)的基本假設，有些理論學家認為光激發的自由載子在感受到介電質的屏蔽效應前，會經歷一段未屏蔽狀態(bare particles)，但也有些理論學家則認為該屏蔽過程應該在雷射脈衝激發的一瞬間即已完成。然而此基本假設一直缺乏有力的實驗驗證，尤其是直接利用時間解析實驗觀測到準粒子的形成過程。直到 2001 年德國 Leitenstorfer 教授領導的研究團隊於「自然雜誌」發表全世界第一篇利用時間解析實驗技術，直接觀測電介質屏蔽過程的研究成果 [2]。該研究團隊利用時間解析兆赫波吸收光譜技術，量測砷化鎵(001)晶體的介電頻率響應函數，探討脈衝雷射激發的自由電子電洞對，如何從未屏蔽的狀態演變成受介電質屏蔽的電漿子過程。相關的實驗結果可參考圖三說明。

該實驗先利用 800nm (或 $h\nu = 1.56 \text{ eV}$)，10 飛秒的紅外光脈衝做為激發脈衝，激發樣品產生自由電子電洞對，再利用一道單週期 27 飛秒的兆赫波脈衝做為探測脈衝，量測激發脈衝激發產



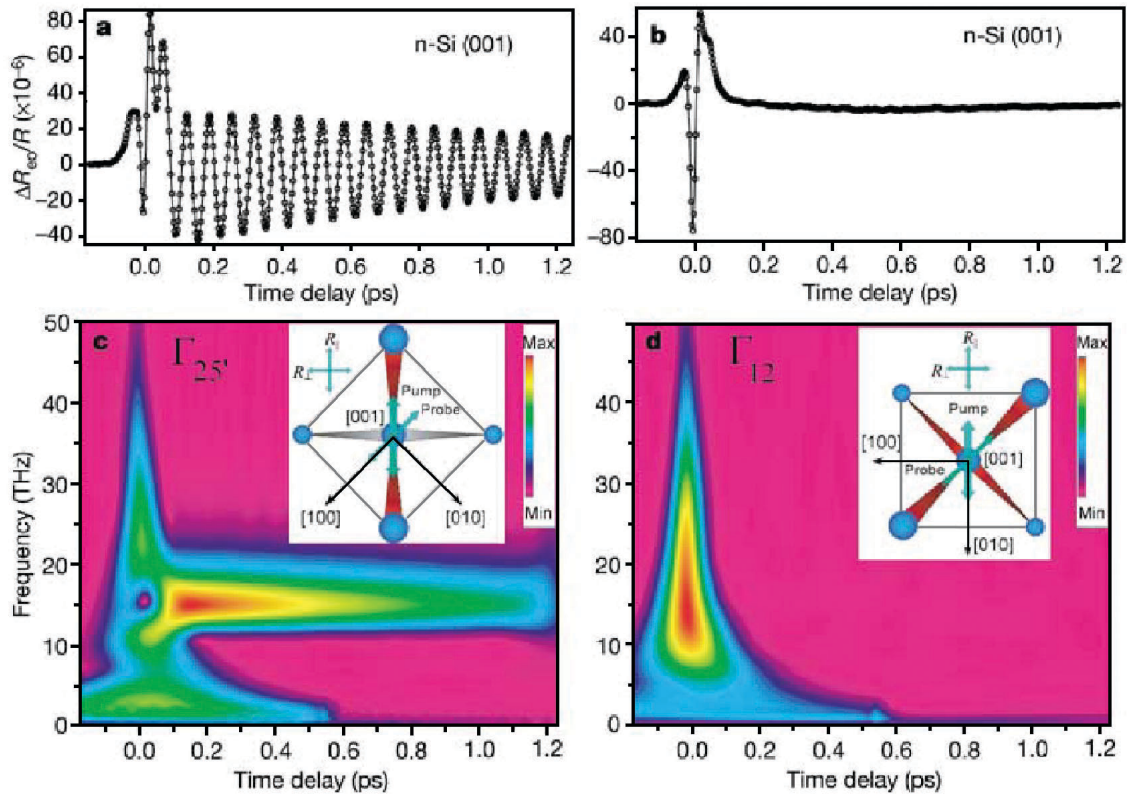
圖三 左圖顯示砷化鎵介電頻率響應函數倒數的(a)虛部及(b)實部隨著延遲時間變化的關係。綠線為激發自由電子電洞前($t_D < 0$)的頻率響應曲線，此時僅有砷化鎵縱模光聲子吸收峰；當 $t_D > 0$ ，砷化鎵電漿子吸收峰逐漸出現；紅線為利用古典 Drude 模型模擬砷化鎵的頻率響應曲線。右圖則是脈衝雷射激發電子電洞對因介電質屏蔽效應形成電漿子的示意圖[2]

生自由電子電洞對，造成的兆赫波吸收光譜變化，其中改變的實驗參數是激發與探測脈衝的延遲時間差 t_D 。透過分析兆赫波吸收光譜，可獲得砷化鎵介電頻率響應函數倒數的虛部及實部隨延遲時間改變的狀況。當延遲時間設定在激發自由電子電洞之前($t_D < 0$)，此時介電頻率響應函數僅顯示砷化鎵縱模光聲子(LO phonon)的吸收峰($f_{LO} = 8.8$ THz)；當延遲時間設定在激發自由電子電洞之後($t_D > 0$)，兆赫波吸收光譜開始出現新的吸收峰，該吸收峰對應於激發脈衝產生的電子電洞對逐漸形成電漿子的特徵頻率($f_p = 15$ THz)；當 $t_D > 100$ 飛秒後，該電漿子特徵頻譜即可用古典 Drude 模型來擬合。本實驗指出由雷射脈衝激發產生自由電子電洞對，到形成古典 Drude 模型可描述的電漿子，大約需花費一個電漿子震盪週期($1/f_p$)的時間。

緊接著於 2003 年，美國 Petek 教授領導的研究團隊利用 406 奈米(或 $h\nu = 3.05$ eV)、10 飛秒 紫外光脈衝在砷(100)晶體表面激發帶電粒子，並用同一道雷射脈衝經由三階非線性光學、誘發拉曼散射機制產生的同調縱模光聲子($f_{LO} = 15.3$ THz)；藉由時間解析反射式電光偵測技術(reflective electro-optical sampling)，研究砷(100)晶體表面中脈衝激發的自由電子電洞如何與同

調縱模光聲子交互作用[3]。其在超快雷射脈衝激發的一瞬間，究竟發生了哪些有趣的超快物理現象？在固態物理領域，縱模光聲子也是準粒子的一種，當雷射脈衝瞬間激發自由載子，其對縱模光聲子的形成會扮演怎樣的角角色？相關的實驗結果可參考圖四說明。

該研究團隊觀測到砷(001)晶體受雷射脈衝激發產生的自由電子，在雷射脈衝時間寬度內，與砷的同調縱模光聲子會產生反共振的量子干涉現象。當激發光束偏極化方向與砷[110]晶軸平行時，雷射脈衝可激發砷的同調縱模光聲子(其振動頻率為 15.3 THz)，同時該脈衝也產生連續寬頻的自由電子能譜分佈(0 ~ 50 THz)。然而，當激發光束偏極化方向與砷[110]晶軸相差 45 度角時，雷射脈衝僅能激發連續寬頻的自由電子能譜分佈(0 ~ 50 THz)而無法激發砷的同調縱模光聲子。作者進一步利用連續子波轉換技術(continuous wavelet transform)，將在時域量測的實驗數據轉換成時間-頻率空間的分析圖，發現連續寬頻的自由電子能譜分佈與單頻的同調光聲子在同調時區內(< 100 飛秒)，在縱模光聲子頻率附近有反共振(anti-resonance)量子干涉現象發生，其中同調縱模光聲子振幅變成最小，自由電子能譜分佈在該頻率也被壓抑，整個量子干涉過



圖四 利用時間解析反射式電光偵測技術，研究矽(001)晶體受雷射脈衝激發的自由電子與矽的同調縱模光聲子的超快物理現象 [3]。(a)當激發光束偏極化方向與矽[110] 晶軸一致時，雷射脈衝可激發矽的同調縱模光聲子，同時也產生連續寬頻的自由電子能譜分佈；(b)旋轉矽[110]晶軸 45 度後，雷射脈衝則僅能激發連續寬頻的自由電子能譜分佈而無法激發矽的同調縱模光聲子；(c)及(d)是利用連續子波轉換技術(continuous wavelet transform)將圖(a)及(b)的時域量測曲線轉換成時間－頻率空間的分析圖

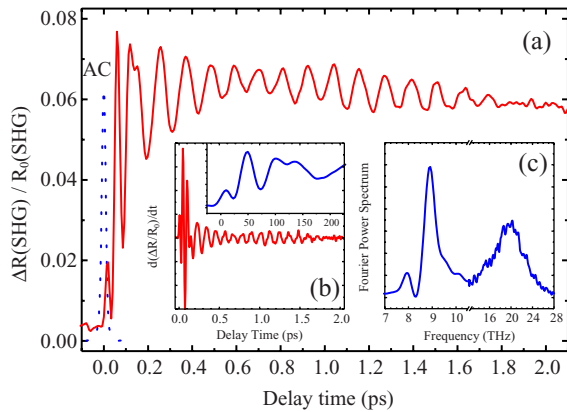
程持續大約 100 飛秒，直到自由電子漸漸失去同調性而消失，之後此縱模光聲子具有明確的同調振幅與相位。

此實驗提供了同調聲子與同調自由電子間量子干涉的直接證據。根據該論文推論，此超快物理現象源至於單頻光聲子與連續寬頻自由電子間透過二階拉曼躍遷與電子－聲子交互作用形成同調耦合，導致聲子與載子散射機率波之間的量子干涉現象。此超快物理現象等效於傳統拉曼光譜學上觀測到的 Fano 共振效應(Fano resonance)。其中的差別在於前者是直接利用時域(time-domain)的量測技術觀測得到，後者則是根據能域(energy-domain)的拉曼能譜線寬不對稱性推導出來的光譜理論。

本實驗室過去數年利用超短脈衝雷射的時間解析線性反射、二倍頻反射、拉曼散射、光激螢光等光譜技術，有系統地研究三五族半導體材

料構成之量子井、異質結構及超晶格結構內同調聲子(coherent phonon)的激發機制與失調過程。搭配脈衝雷射同調控制技術，可進一步調控半導體奈米結構內光激發載子的時間、空間分佈狀態及同調聲子的振動強度、相位。我們利用這些實驗技術研究脈衝雷射激發的自由載子與同調聲子，研究飛秒時間尺度下，譬如同調聲子的失調過程、光激載子的散射機制、載子-聲子耦合現象等超快物理現象，並發現半導體材料表面或異質介面特有的聲子結構。最近本實驗室利用新建立的 800 奈米，12 飛秒摻鈦藍寶石雷射系統，提升時間解析反射二倍頻技術的時間解析度，探討砷化鎵(100)晶體的縱模光聲子與電漿子如何形成同調耦合子的超快物理現象[4]。最新的實驗結果可參考圖五及圖六說明。

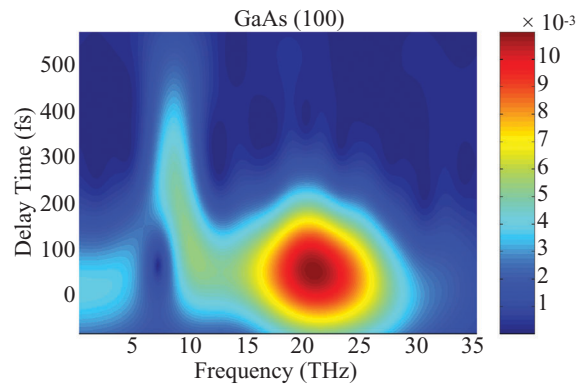
首先由圖五顯示探測反射二倍頻訊號隨延遲時間變化的曲線，我們可以發現，除了隨時間



圖五 利用時間解析反射二倍頻技術研究砷化鎵近表面區域，同調光聲子與光激電漿子互相同調耦合的超快現象。(a)量測探測光束的反射二倍頻訊號隨機發與探測脈衝間時間延遲的變化關係；AC 訊號的最大值用來定義實驗的時間零點；(b)經時間微分處理的實驗數據；(c)透過傅利葉轉換，顯示(b)圖的震盪訊號是由三個具有特定頻率的同調聲子模所組成

緩慢變化的電子背景訊號外，尚有複雜的高頻聲子震盪訊號包含其中。實驗數據透過時間微分處理後，可移除自由電子電洞傳輸與擴散過程造成的低頻背景訊號，保留探測訊號中快速震盪的部分，我們相信這震盪訊號攜帶了砷化鎵內部，縱模光聲子與電漿子同調耦合作用的重要訊息。我們特別將同調時區的訊號放大觀察，很明顯地，在激發脈衝入射後不久 ($t_D > 22$ 飛秒)，縱模光聲子及電漿子即已形成同調震盪模式。將圖五(b)的震盪訊號進行傅利葉轉換，顯示此震盪訊號是由三個具有特定頻率的同調聲子模態組成，其中包括 7.9 THz 的低頻耦合子(lower-branch LOPC mode)、8.8 THz 的縱模光聲子(LO phonon)、及 20 THz 的高頻耦合子(upper-branch LOPC mode)。

在圖六我們利用連續子波轉換技術(continuous wavelet transform)，將圖五(b)的震盪訊號轉換成時間－頻率空間的分析圖，分析砷化鎵晶體內電漿子與同調聲子形成耦合子的過程。我們發現由 12 飛秒脈衝雷射激發產生連續寬頻的自由電子能譜分佈(0~30 THz)與單頻的同調縱模光聲子($f_{LO} = 8.8$ THz)，在同調時區內形成耦合子的直接證據。其中第一個實驗證據即是兩者在光聲子頻率附近，形成強烈的反共振(anti-resonance)



圖六 我們利用連續子波轉換技術(continuous wavelet transform)，將時域量測的震盪訊號轉換成時間－頻率空間的分析圖，研究電漿子與同調聲子之間的耦合作用，如何隨延遲時間演化的過程

量子干涉現象，其中同調縱模光聲子振幅變成最小，自由電子能譜分佈在該頻率也被壓抑，整個量子干涉過程大約持續 100 飛秒；第二個實驗證據則是兩者同時在高頻區域(15-30 THz)形成高頻耦合子。實際上，此高頻耦合子在雷射脈衝入射瞬間即已形成，並透過載子散射過程迅速失去其同調性，我們量測其失調時間大約是 65 飛秒。

五、結 論

本文我們嘗試介紹半導體的超快物理現象，研究超快現象所需的時間解析實驗技術，及最近科學家如何利用時間解析實驗技術，探索半導體內準粒子的形成過程與物理機制。我們相信研究半導體的超快物理現象，除了可增進科學家對半導體材料基礎光電特性的理解程度，亦可幫助材料或電機工程師設計出更高速、寬頻響應、低耗能的光電子元件，進而對人類二十一世紀的科技文明與日常生活，做出貢獻。

感 謝

作者在此感謝林宮玄博士協助中文校稿工作。

參考文獻

- [1] J. Shah, *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [2] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M.

- Bichler, G. Abstreiter and A. Leitenstorfer, *Nature*, **414**, 286 (2001).
- [3] M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu and H. Petek, *Nature*, **426**, 51 (2003).
- [4] Y.-M. Chang, *5th Symposium on Ultra- fast Surface Dynamics*, Hokkaido, Japan, May 21-25, (2006); Y.-M. Chang, manuscript in preparation (2006).