

文章编号: 0258-7025(2008)09-1365-05

单晶硅表面载流子动力学的超快抽运探测

刘国栋 王贵兵 付 博 江继军 王伟平 罗 福

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要 利用 800 nm 波长的飞秒抽运探测技术测量了单晶硅表面 50 ps 内的瞬态反射率变化,研究了表面载流子的超快动力学过程。基于自由载流子密度变化过程建立的反射率模型可以很好地描述瞬态反射率变化,说明受激自由载流子超快响应的贡献主导了反射率的变化过程,经拟合获得了样品的表面复合速度(SRV)为 1.2×10^6 cm/s。建立了耦合的载流子输运模型,探讨了单晶硅表面热载流子的密度、温度随时间的演化过程。研究表明,表面复合过程是影响本征单晶硅表面载流子动力学的重要因素。

关键词 超快光学;飞秒激光;抽运-探测;载流子动力学;单晶硅表面

中图分类号 TN 247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083509.1365

Ultrafast Pump-Probe Reflectivity Study of Carrier Dynamics in Silicon Surface

Liu Guodong Wang Guibing Fu Bo Jiang Jijun Wang Weiping Luo Fu

(Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract Time-resolved reflectivity changes of crystalline silicon surface on a 50-ps time scale have been measured using the femtosecond ($\lambda = 800$ nm) pump-probe technique, and the ultrafast carrier dynamics are also investigated. Time-resolved reflectivity changes can be well described by the reflectivity model which is based on the time evolution of free carrier density. This implies that the ultrafast response of reflectivity is dominated by the excited free-carrier contribution. Then the surface recombination velocity (SRV) value $S = 1.2 \times 10^6$ cm/s is extracted. A self-consistent carrier transport model is established to simulate the time evolution of carrier density and temperature. The results show that surface recombination plays a critical role in the response of carrier dynamics in intrinsic crystalline silicon surface.

Key words ultrafast optics; femtosecond laser; pump-probe; carrier dynamics; crystalline silicon surface

1 引 言

随着半导体器件的尺度越来越小甚至进入纳米量级,半导体材料近表面几十至几百纳米区域内的载流子动力学对器件性能的影响越来越大^[1~3]。硅的载流子动力学过程主要由弛豫时间、表面复合速度(SRV)和载流子扩散系数主导,为探测这些主要发生在电声子散射或复合过程主导的时间范围内的超快过程,基于飞秒激光的瞬态抽运探测技术成为最有效的工具^[3~6]。

超短脉冲激光激励下(主要的吸收机制来自于自由电子吸收和单、多光子带间吸收),半导体中载流子的能量本征态和占有因子发生了变化,进而改变了基本光学特性——介电函数,使得可测量光学

特性——反射率、透射率等发生相应的变化。本文采用飞秒瞬态抽运探测技术测量了 Si(100)样品表面反射率在皮秒量级内的变化过程。

2 实 验

实验装置如图 1 所示。光源为掺 Ti 蓝宝石飞秒激光系统,中心波长 800 nm,半峰全宽(FWHM) 80 fs。飞秒脉冲经分束镜分为抽运光和探测光,抽运光经透镜聚焦后垂直辐照样品表面,光斑直径为 200 μm 。探测光入射角小于 10° ,通过 CCD 观测其靶面光斑完全落入抽运光斑中,直径 100 μm 。通过偏振棱镜和 $\lambda/2$ 波片的组合来调整抽运光和探测光的能量,探测光单脉冲能量被设置为低于抽运光三

收稿日期:2007-12-11;收到修改稿日期:2008-02-01

基金项目:中国工程物理研究院科学技术基金(20060427)资助项目。

作者简介:刘国栋(1980—),男,硕士,主要从事强激光效应方面的研究。E-mail:gd.liu@yahoo.com.cn

个量级(保持在约10 nJ),从而尽量减小其对材料状态的影响。飞秒脉冲重复频率为1 kHz,脉冲间能量的波动是影响探测精度的主要因素,主要通过相位敏感技术及每个延时测试点的多次平均来消除。实验样品为未掺杂的直拉(CZ)单晶硅片,表面经机械抛光后在空气中长时间放置,自然形成氧化物膜层。样品在垂直于入射面内可二维移动,每个延时点探测一个新的位置,避免累积效应。

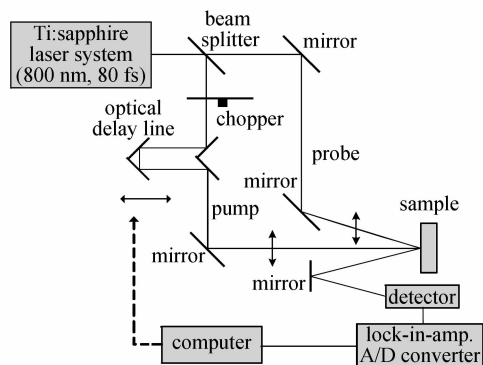


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

对应 800 nm 的光波长(1.55 eV),Si 的室温复折射系数为 $\hat{n} = n + i\kappa = 3.697 + i0.007^{[7]}$,从而使抽运光和探测光分别具有较大的激励深度($\delta_{\text{pump}} = 9.8 \mu\text{m}$)和较小的有效探测深度($\delta_{\text{probe}} = 17 \text{nm}$),这使得反射率信号只对材料近表面区域内的载流子响应过程敏感。因此,这一实验技术很适合探测硅样品表面载流子的动力学。

3 实验结果与分析

3.1 超快反射率变化过程及反射率模型

图2为获得的典型瞬态反射率变化($\Delta R/R$)曲线, R 为室温下Si的初始表面反射率, $R = 0.328$, ΔR 为 R 的变化量。图中对应的抽运能量密度分别为 40 mJ/cm^2 和 70 mJ/cm^2 , $|\Delta R/R|$ 的变化量级为 10^{-2} 。在经历最初几百飞秒的急剧下降后,反射率开始一个相对缓慢的向平衡态的恢复过程。样品在不同抽运能量密度条件下(小于Si的损伤阈值)的反射率变化曲线具有相同的趋势,但随能量密度的增加, $|\Delta R/R|$ 的最大值在增大。改变入射光偏振方向与晶轴方向的夹角未发现明显变化。下面的讨论都将基于辐照能量密度为 40 mJ/cm^2 的样品反射率变化曲线。

激光辐照下的反射率变化通过复折射率变化与微观载流子响应的贡献相联系。由于反射率变化较

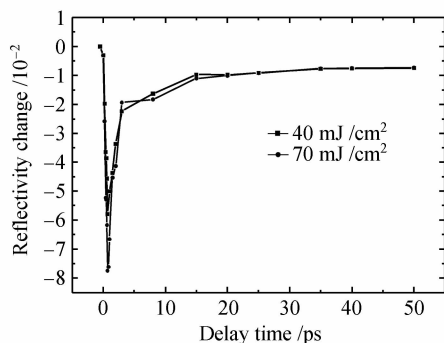


图2 Si样品表面典型瞬态反射率响应

Fig. 2 Time-resolved reflectivity changes of crystalline silicon

小,且800 nm波长激光辐照下的单晶硅消光系数 $\kappa \ll n$,利用反射率和复折射率的关系式可以得到

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta n}{n^2 - 1} \quad (1)$$

对折射系数的变化(Δn)贡献最大的因素分别是自由载流子数密度变化 Δn_{FC} 和晶格温度变化 $\Delta n_{\text{LT}}^{[8,9]}$,它们对 Δn 的贡献相对 n 都是小量,因而可以写成

$$\Delta n = \Delta n_{\text{FC}} + \Delta n_{\text{LT}} = \frac{\partial n}{\partial N} \Delta N + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T. \quad (2)$$

Si的间接带隙 $E_g = 1.12 \text{ eV}$,在 1.55 eV 的入射光子的激励下将主要发生自由载流子的谷内跃迁和价带顶至导带底的带间跃迁过程,因而Si近表面区域的初始受激载流子数密度为

$$N_0 = (1 - R)F \left[\frac{\alpha}{E_{\text{ph}}} + \frac{\beta(1 - R)F}{2E_{\text{ph}}\tau_p} \right], \quad (3)$$

式中 $\tau_p = 80 \text{ fs}$ 为脉宽, $F = 40 \text{ mJ/cm}^2$ 为抽运光能量密度, α 和 β 分别为线性吸收系数和双光子吸收系数, E_{ph} 为入射光子能量。由(3)式可得到 $N_0 = 2.34 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。在这一载流子数密度下,德鲁德(Drude)模型可以很好地描述自由载流子对折射系数变化的贡献^[9]

$$\Delta n_{\text{FC}} = \left(\frac{\partial n}{\partial N} \right) \Delta N = - \frac{\Delta N e^2}{2n_0 \epsilon_0 \omega^2 m_{\text{ch}}}, \quad (4)$$

式中 m_{ch} 为电子和空穴的平均有效质量, n_0, ϵ_0 分别为初始折射系数和介电常数, ω 为入射电场角频率。由(4)式可见,自由载流子对反射率变化的贡献始终是负的,将 N_0 代入可得到激光激励下由于自由载流子数密度增加引起的折射系数变化的最大值 $\Delta n_{\text{FC}} = -0.12$ 。

受激载流子通过散射过程成为热载流子(分布函数可用等效载流子温度来描述,并且这一温度远大于晶格温度),同时主要通过有声子参与的多种散

射机制弛豫至导带底或价带顶,将大部分能量转移至晶格,这一能量转移过程使晶格温度升高^[10]。晶格温升带来的带隙能量变化、电声子碰撞等效应将导致折射系数的变化。可估算激光辐照后的初始晶格温升 $\Delta T_0 = 5$ K。采用经验值 $\partial n/\partial T = 3.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ^[11],得到 $\Delta n_{\text{LT}} = 1.7 \times 10^{-3}$ 。可见,晶格温升对反射率变化的贡献始终是正的。定义自由载流子与晶格温升对反射率变化的相对贡献比 $\chi = \Delta n_{\text{FC}}/\Delta n_{\text{LT}} = -70.6$,说明自由载流子对反射率变化的贡献占主导地位,并且 $\Delta R/R < 0$ 。这样,只考虑自由载流子对折射系数变化的贡献,由(1)式可得 $\max(\Delta R/R) \approx 3.8 \times 10^{-2}$,这与实验结果 $\max(\Delta R/R) = 5.7 \times 10^{-2}$ 有较好的吻合,其微小差别可能主要来自于在(1)式的推导过程中忽略了消光系数 κ 的影响。因此,在当前的实验条件下和探测时间范围内,忽略晶格温升的贡献是合理的。

反射率曲线的恢复过程主要归因于受激载流子数密度 N 由于表面电子向体内的扩散及电子空穴的复合而导致的减少。由于初始受激载流子密度 $N_0 > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,俄歇(Auger)复合是单晶硅中的主要复合机制。同时,由于样品表面含有大量的缺陷或杂质形成的复合中心,其电子能态与体材料有很大区别,因而表面复合也是需要考虑的重要复合机制,而表面复合速度(SRV)是描述样品表面特性的重要参数。

与实验探测的反射率变化过程总时间相比,抽运光脉冲宽度足够小,因此可以假设受激自由载流子都是在瞬间产生的。这样,载流子数密度随时间的变化过程可以通过包含扩散和受激载流子复合的沿样品厚度方向的一维方程来描述

$$\frac{\partial N(z,t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - \frac{N}{\tau_r}, \quad (5)$$

式中 D_N 为双极扩散系数,也是 N 的函数; $\tau_r = 1/\gamma N_0^2$ 为复合时间, γ 为 Auger 复合系数。方程的初始条件对应于载流子受抽运脉冲激励成为热载流子瞬间的系统状态。表面复合则通过边界条件与方程耦合

$$\frac{\partial N}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{S}{D_N} N(0,t), \quad (6)$$

式中 S 为表面复合速度。通过对上述初边值问题的数值求解,并将 S 设置为唯一可变参数,获得了不同表面复合速度条件下的反射率变化曲线。如图 3 所示(最大反射率变化值已归一化为-1),通过与实验数据的拟合得到样品的表面复合速度 $S =$

$1.2 \times 10^6 \text{ cm/s}$ 。由于 $S > D_N/\delta_{\text{pump}} \approx 10^4 \text{ cm/s}$,因此在实验探测的时间范围内,对于较大的表面复合速度,表面区域的载流子通过扩散进入样品体内而造成的载流子密度减小,相对于表面复合过程的贡献是很小的。可见,经机械抛光和长时间放置后,实验样品表面形成大量缺陷,对其表面光学特性和电子动力学特性都有较大影响。

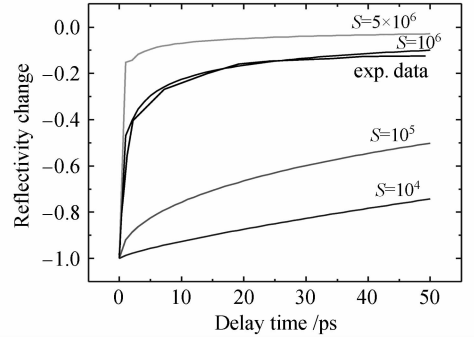


图 3 不同表面复合速度条件下的瞬态反射率变化
Fig. 3 Comparison of experimental and calculated reflectivity changes for different SRVs

3.2 载流子输运动力学模型

为更深入了解飞秒激光辐照下单晶硅中载流子超快响应的物理机制,将采用建立在耦合的 Boltzmann 方程基础上的数值模型来研究热载流子(电子和空穴)的输运过程。模型包括载流子密度速率方程、载流子能量守恒方程、晶格热平衡方程和激光脉冲的时空演化方程^[12]。

在飞秒激光激励下,半导体材料中的电子通过单光子或多光子吸收获得能量而由价带跃迁至导带,同时在价带中产生了空穴。电子和空穴经历了一段时间和空间演化后,其中的一部分通过 Auger 过程或 Shockley-Reed-Hall(SRH)过程复合,而新的电子空穴对则通过碰撞电离产生。过剩能量 $h\nu - E_g$ 或 $2h\nu - E_g$ 成为动能而提高了载流子温度。通过散射、碰撞过程,载流子在几百飞秒内成为热载流子而可以用费米-狄喇克(Fermi-Dirac)分布函数来描述,电子和空穴的分布函数具有不同的费米能级但具有相同的温度($T_e = T_h$)。载流子和声子之间的能量弛豫过程也在同时进行,并最终建立起热平衡态。这样,载流子产生率 $G = [\alpha I(r,t) + 0.5\beta I^2(r,t)]/h\nu$;净复合率 $R_c = -\gamma N^3 + \delta(T_e)N$,其中 I 为激光强度, δ 为碰撞电离系数。载流子系统能量的唯一来源是激光脉冲,因而载流子总能量 $S_u = (\alpha + \theta N)I(r,t) + \beta I^2(r,t)$, θ 为自由载流子吸收截面。通过向晶格转移能量而造成的载流子系统能量损失项

$L_u = C_{\text{eh}}(T_e - T_L)/\tau_E$, 其中 C_{eh} 为电子空穴对的比热容, τ_E 为载流子能量弛豫时间。时间高斯分布的激光脉冲可以写为

$$I_0(t) = \sqrt{\frac{\psi}{\pi}} \frac{(1-R)F}{\tau_p} \exp\left[-\psi\left(\frac{t-t_m}{\tau_p}\right)^2\right], \quad (7)$$

式中 R 为反射率, $\psi = 4\ln 2$ 。

在考察的时间范围内可以忽略晶格温升, 即假设 $T_L = 300$ K, 这样激光辐照下能带隙 E_g 的变化也可忽略。在沿材料厚度的一维方向上, 输运模型可以简化为

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\alpha I(z,t) + 0.5\beta I^2(z,t)}{h\nu} - \gamma N^3 + \delta N - \frac{\partial J}{\partial z}, \quad (8)$$

$$C_{\text{eh}} \frac{\partial T_e}{\partial t} = (\alpha + \theta N) I(z,t) + \beta I^2(z,t) -$$

$$\frac{\partial W}{\partial z} - \frac{C_{\text{eh}}(T_e - T_L)}{\tau_E} - \frac{\partial N}{\partial t} (E_g + 3k_B T_e), \quad (9)$$

式中 J 为载流子密度流, W 为双极能流密度^[12]。初始条件为: $N(0, z) = N_{\text{eq}} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $T_e(0, z) = 300$ K, 激光脉冲辐照起始时间 $t = 0$, 在 $t_m = 3\tau_p$ 时达到高斯分布的峰值。表面复合同样通过边界条件(6)式来描述。

通过对(7)~(9)式的数值计算, 获得了载流子数密度和等效温度的瞬态响应过程。如图 4(a)所示, 样品表面 ($z = 0$) 的载流子数密度在激光脉冲达到峰值后的百飞秒内也迅速达到峰值, 之后在 1 ps 内快速衰减, 衰减过程与由反射率模型预估(图中实心点)的结果吻合。通过与实验数据比对, 得到了快速衰减的时间常数为 $\tau_0 = 1.5$ ps, 远远小于百皮秒量级的 Auger 复合时间常数和载流子扩散时间常数, 可见, 表面复合过程主导了载流子数密度的变化。载流子温度相对载流子数密度更早达到峰值——近 4000 K。载流子温度达到峰值之后随着能量向晶格的转移而快速下降。如图 4(b), 1 ps 之后, 载流子温度在 5 ps 内降至晶格温度, 载流子和晶格达到热平衡, 但和平衡态相比仍有一些过剩自由载流子。通过拟合得到的载流子密度衰减时间常数 τ_0 增大了—一个量级, 说明这些表面的过剩载流子向体内的扩散和 Auger 复合逐渐变得重要, 但这些过程并不会改变载流子系统能量, 也就对载流子温度的变化影响不大。因此, 在考察的整个时间范围内, 表面复合过程是影响载流子动力学响应的—主要因素。

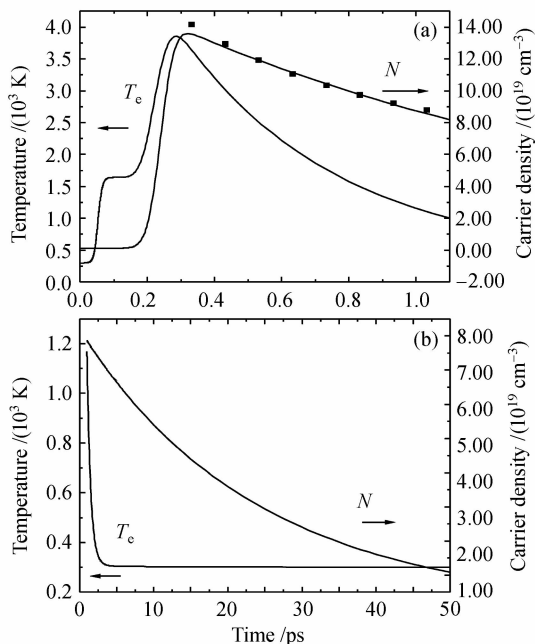


图 4 样品表面的载流子数密度 N 和等效温度 T_e 分别在 1 ps 时间内(a) 和 1~50 ps 时间内(b) 的瞬态变化过程
Fig. 4 Time evolution of carrier density N and carrier temperature T_e at the front surface of a 20 μm silicon sample within (a) 1 ps and (b) 1~50 ps

4 结 论

利用 800 nm 波长的飞秒激光抽运-探测实验技术探测了 50 ps 内的单晶硅表面的瞬态反射率变化, 主要包括百飞秒量级的快速下降和较长时间的恢复过程。受激自由载流子的贡献决定了瞬态反射率响应。通过与实验曲线的拟合获得了样品表面复合速度为 1.2×10^6 cm/s。建立了载流子输运动力学模型, 对飞秒激光辐照下硅样品表面载流子密度和温度变化过程的数值模拟结果表明, 在皮秒时间量级内, 样品表面的杂质离子、缺陷等复合中心增强的表面复合过程是影响载流子动力学响应的主要因素。

参 考 文 献

- 1 M. I. Flik, C. L. Tien. Size effects on the thermal conductivities of high- T_c thin-film superconductors [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 1990, **112**:872~881
- 2 A. D. McConnell, K. E. Goodson. Thermal conduction in silicon micro- and nanostructures [J]. *Annual Review of Heat Transfer*, 2005, **14**:129~168
- 3 Andreas Othonos. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 1998, **83** (4):1789~1830
- 4 Li Chengbin, Jia Tianqing, Sun Haiyi *et al.*. Femtosecond laser-induced damage and ultrafast dynamics in high reflection coating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3):458~462

- 李成斌, 贾天卿, 孙海轶 等. 飞秒激光对高反膜的破坏及其超快动力学过程[J]. 光学学报, 2006, **26**(3):458~462
- 5 Xu Shizhen, Jia Tianqing, Sun Haiyi *et al.*. Time-resolved reflectivity evolution of transparent dielectrics under femtosecond-laser pulse excitation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1):53~56
- 徐世珍, 贾天卿, 孙海轶 等. 飞秒激光作用下透明介质材料的反射率演化[J]. 中国激光, 2006, **33**(1):53~56
- 6 Li Xiaoxi, Jia Tianqing, Feng Donghai *et al.*. The ablation mechanism and ultrafast dynamics property of lithium fluoride with the ultra-short pulse laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11):1526~1530
- 李晓溪, 贾天卿, 冯东海 等. 超短脉冲辐照下氟化锂的烧蚀机理及其超快动力学研究[J]. 光学学报, 2005, **25**(11):1526~130
- 7 Edward D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. London: Academic Press Inc. (London) LTD. , 1985
- 8 Andreas Othonos, Constantinos Christofides. Ultrafast dynamics in phosphorus-implanted silicon wafers; The effects of annealing [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(8):085206
- 9 Takayuki Tanaka, Akira Harata, Tsuguo Sawada. Subpicosecond surface-restricted carrier and thermal dynamics by transient reflectivity measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(8):4033~4038
- 10 Jagdeep Shah. Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures [M]. Berlin: Springer, 1998
- 11 A. J. Sabbah, D. M. Riffe. Measurement of silicon surface recombination velocity using ultrafast pump-probe reflectivity in the near infrared [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(11):6954~6956
- 12 Henry M. van Driel. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06 and 0.53- μm picosecond laser pulses [J]. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**(15):8166~8176