

# 飞秒激光诱发直接带隙半导体瞬态漂白效应建模

豆贤安 孙晓泉

(解放军电子工程学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037)

**摘要** 在建立瞬态光谱吸收系数模型的基础上, 结合超快载流子动力学机制, 建立了可以描述飞秒激光诱发直接带隙半导体瞬态漂白机制的理论模型, 对飞秒激光诱发直接带隙半导体的瞬态漂白特性进行了数值仿真研究。结果表明, 飞秒激光不仅可以诱发对应波长的瞬态漂白, 还能导致激发波长到半导体长波限的宽光谱范围的瞬态漂白, 且波长越长漂白现象越明显, 甚至会引发能带底部出现负吸收现象。

**关键词** 激光技术; 飞秒激光; 超快载流子动力学; 直接带隙半导体; 光学漂白

**中图分类号** O437.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0602007

## Model of Transient Bleaching Effect of the Direct Bandgap Semiconductor Induced by Femtosecond Laser

Dou Xian'an Sun Xiaoquan

(State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Engineering Institute, Hefei, Anhui 230037, China)

**Abstract** On the basis of the development of the model of transient state spectral absorption coefficient and ultrafast carrier dynamics, a theoretical model is established, which can describe the transient bleaching mechanism induced by femtosecond laser, so as to investigate the characteristics of the transient bleaching of direct bandgap semiconductor. The results indicate that femtosecond laser can not only induce the corresponding spectral bleaching but bleach the spectrum ranging from the exciting wavelength to the semiconductor's long wavelength cutoff as well, and the effect becomes more obviously with the increase of laser wavelength and even results in negative absorption phenomena at the bottom of band.

**Key words** laser technique; femtosecond laser; ultrafast carrier dynamics; direct bandgap semiconductor; optical bleaching

**OCIS codes** 320.2250; 320.7130; 320.7110; 190.7110

## 1 引 言

飞秒激光以其超高的时间分辨率和峰值功率, 成为研究半导体内部载流子超快动力学规律的重要工具<sup>[1~3]</sup>。飞秒激光诱发半导体瞬态漂白效应, 不仅可以用来揭示载流子动力学机制<sup>[3]</sup>, 还可以用来改变半导体材料的光学性质<sup>[4,5]</sup>, 进而影响半导体光电器件的工作性能<sup>[6]</sup>。因此, 它在激光增益介质性能的考察<sup>[7~9]</sup>、光电探测器性能的遥控和干扰<sup>[10,11]</sup>、可饱和吸收体<sup>[12,13]</sup>和超快电光调制器<sup>[14]</sup>的研制等方面都有重要的应用前景。

光学漂白是指由光激发而导致半导体光吸收系数减小的现象<sup>[15]</sup>, 主要是因为根据泡利不相容原

理, 价带电子的消耗和导带能态的占据会阻塞带间的光吸收<sup>[8,16,17]</sup>。运用飞秒激光引发半导体瞬态漂白现象研究载流子超快动力学机制始于 Lin 等<sup>[16,18]</sup>。1987 年, 他们首次通过飞秒激光对 GaAs 和  $Al_xGa_{1-x}As$  进行瞬态漂白实验, 发现载流子热化过程存在快速和慢速两种弛豫机制。1988 年, 他们经过更细致的研究认为快速弛豫机制是由载流子散射到其他能谷所致。同年, 贝尔实验室的 Becker 等<sup>[19]</sup>用 6 fs 的激光研究 GaAs 的瞬态漂白现象, 认为慢速弛豫过程是载流子在能谷内发射光学声子释放能量的过程, 并测出载流子谷间散射的时间大约为 33 fs。1990 年, Gong 等<sup>[17]</sup>用飞秒激光测量

收稿日期: 2012-02-27; 收到修改稿日期: 2012-03-13

基金项目: 国家重点实验室基金项目(10J1004)资助课题。

作者简介: 豆贤安(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事光电技术方面的研究。E-mail: ankolkol@sina.com

导师简介: 孙晓泉(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事光电技术方面的研究。E-mail: sunxq@ustc.edu.cn(通信联系人)

GaAs 在禁带边缘吸收率变化时首次发现带隙重整化,同时发现电子空穴对的等离子体屏蔽效应是其主要引发机制。之后,飞秒激光的瞬态漂白现象被广泛地用于半导体材料和器件的超快载流子动力学机制的研究。如激子的电离机制<sup>[20]</sup>、量子阱材料中载流子动力学机制<sup>[7]</sup>、可饱和吸收镜的研制<sup>[21]</sup>等。目前,关于飞秒激光引发半导体瞬态漂白现象的研究,主要侧重于实验研究<sup>[16~19]</sup>,尚未发现对其进行理论建模的相关报道。建立相应的理论模型对瞬态漂白规律深入研究以及开发相应的半导体光电器件都有重要意义。本文结合文献<sup>[16~19]</sup>报道的实验结果以及载流子的动力学机制,对飞秒诱发直接带隙半导体的瞬态漂白效应进行理论建模,并对瞬态漂白的特征及其变化规律进行数值仿真研究。

## 2 理论模型

在直接带隙半导体中,由于导带底和价带顶位于同一波矢,价带电子吸收光子后可以几乎不改变的动量而直接跃迁到导带,如图 1(a)所示。在热平衡状态下的光谱吸收系数为<sup>[22]</sup>

$$\alpha_0(\nu) = AW_{ab}n_{a0}, \quad (1)$$

式中  $\nu$  为光子频率,  $A$  为常系数,  $W_{ab}$  为受激跃迁几率,  $n_{a0}$  为价带中可以被光子  $h\nu$  激发产生受激跃迁的电子浓度。在热平衡状态下,电子主要集中在价带,导带基本是空的,所以  $n_{a0}$  近似等于价带与导带能发生跃迁能态的联合态密度,即

$$n_{a0} = J_{vc}(E), \quad (2)$$

式中  $E = h\nu$  为光子能量;联合态密度  $J_{vc}(E)$  为

$$J_{vc}(E) = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_g}, \quad (3)$$

式中  $m^*$  为电子的约化质量 ( $1/m^* = 1/m_e + 1/m_h$ );  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的有效质量;  $E_g$  为半导体的禁带宽度。因此,在热平衡状态下,直接带隙材料的光谱吸收系数为

$$\alpha_0(\nu) \approx \frac{e^2(2m^*)^{3/2}}{\eta ch^2 m_e} \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (4)$$

式中  $e$  为电子电量,  $\eta$  为折射率,  $c$  为光速,  $h\nu$  和  $E_g$  均以 eV 为单位。

当飞秒激光照射直接带隙半导体时,会在瞬间将大量的价带电子激发到导带的对应能态。由于载流子的弛豫时间大约在百飞秒量级,所以在飞秒激光作用的瞬间,光生电子还来不及完成弛豫,仍大量占据所跃迁到的能态。它们一方面会大量填充导带中的对应能态,阻碍价带电子继续吸收光子向上跃迁;另一方面它们也具备受激辐射所需的动量和能量守恒的条件,即有可能因受激辐射而返回价带,如图 1(b)所示。随后,光生载流子会通过电子与电子散射以及电子与声子散射释放能量,逐渐向导带底或价带顶弛豫,而达到载流子系统的准热平衡,如图 1(c)和(d)所示。最后,光生载流子会通过复合作用而逐渐消失,材料最终恢复热平衡。

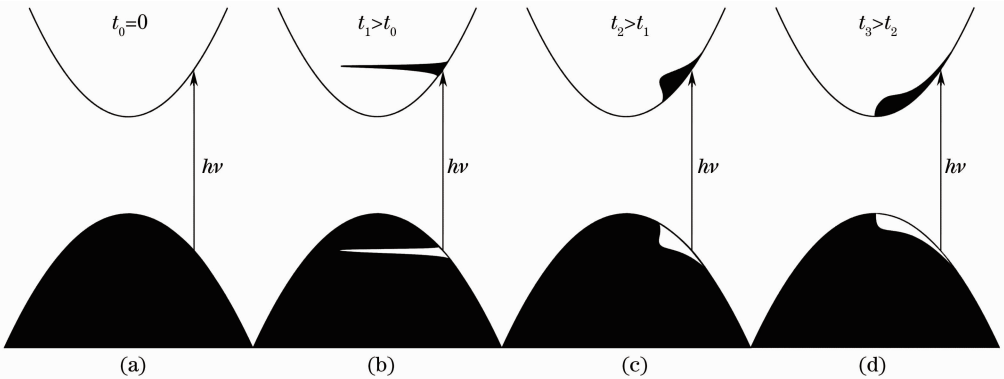


图 1 飞秒激光对直接带隙半导体瞬态漂白机制示意图

Fig. 1 Sketch of the direct bandgap semiconductor's transient bleaching induced by femtosecond laser

由此可见,在飞秒激光作用下,半导体要经历一系列比较复杂的瞬态过程。在瞬态过程中,现有的光谱吸收系数模型已经不再适用,因此,需要建立新的模型。新模型应该充分考虑能态填充效应和受激辐射的影响。因此,可将其表述为

$$\alpha(\nu) = A(W_{ab}n_a - W_{ba}n_b), \quad (5)$$

式中  $n_a$  和  $n_b$  分别为导带中可以被光子  $h\nu$  激发产生受激跃迁和受激辐射的电子浓度,  $W_{ba}$  为受激发射几率,通常  $W_{ab} = W_{ba}$ 。

由于能态的填充会导致受激跃迁能态对减少和受激辐射能态对增加,所以在飞秒激光作用的瞬间可将其表示为

$$n_a = n_{a0} - p_1, \quad (6)$$

$$n_b = n_1, \quad (7)$$

式中  $n_1$  和  $p_1$  为对应能态的单位能量间隔的光生电子和空穴浓度。它们的初始值与照射的飞秒激光的光谱强度有关,若照射的飞秒激光在时间上和光谱上都满足高斯分布,脉冲的半峰全宽为  $\Delta t$ ,则光谱的半峰全宽为<sup>[1]</sup>

$$\Delta\nu = \frac{0.441}{\Delta t}. \quad (8)$$

则  $n_1$ 、 $p_1$  的初始值  $n_{10}$ 、 $p_{10}$  为

$$p_{10} = n_{10} = \frac{n - n_0}{h\Delta\nu} \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4\ln 2(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}\right], \quad (9)$$

式中  $n_0$  为热平衡状态的电子浓度,  $\nu_0$  为飞秒激光的中心频率。(8)式和(9)式表明飞秒激光的脉宽越窄,其光谱也就越宽,所以单位能量间隔的光生载流子数也就越少。

在载流子的弛豫过程中,激发到对应能态的载流子浓度将逐渐改变。导带电子弛豫的结果是填充能级的腾空,价带空穴弛豫的结果是对应能级电子的补充,如图 1(c)所示。在弛豫过程中,  $n_1$  和  $p_1$  满足速率方程

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_{wn}}, \quad (10)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{p_1}{\tau_{wp}}, \quad (11)$$

式中  $\tau_{wn}$  和  $\tau_{wp}$  分别为电子和空穴的能量弛豫时间。

电子和空穴系统经过快速弛豫后将达到准热平衡状态,但导带和价带还存在很多光生载流子,整个半导体材料尚未达到热平衡。此时,电子在导带和价带的概率密度分布分别为

$$f_c(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F_c}}{k_b T}\right)}, \quad (12)$$

$$f_v(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F_v}}{k_b T}\right)}, \quad (13)$$

式中  $E_{F_c}$  和  $E_{F_v}$  分别为导带和价带的准费米能级

$$E_{F_c} = E_{F_i} + k_b T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right), \quad (14)$$

$$E_{F_v} = E_{F_i} - k_b T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right), \quad (15)$$

式中  $E_{F_i}$  为本征费米能级;  $n_i$  为本征载流子浓度;  $T$  为温度;  $k_b$  为玻尔兹曼常数。(14)和(15)式表明载流子浓度增大,会引起导带准费米能级升高,价带准费米能级降低。

在这个阶段,价带能级  $E_a$  被填充的概率密度为  $f_v(E_a)$ ,未被占据的概率密度为  $[1 - f_v(E_a)]$ ,而导带能级  $E_b$  被填充的概率密度为  $f_c(E_b)$ ,未被占据的概率密度为  $[1 - f_c(E_b)]$ 。价带电子受激跃迁的初态是价带的占据态,终态是导带的空态,导带电子受激辐射恰好相反,所以  $n_a$ 、 $n_b$  可以分别表示为

$$n_a = J_{vc}(E) f_v(E_a) [1 - f_c(E_b)], \quad (16)$$

$$n_b = J_{vc}(E) f_c(E_b) [1 - f_v(E_a)]. \quad (17)$$

因此,该状态下的光谱吸收系数为

$$\alpha(\nu) = AW_{ab} J_{vc}(E) [f_v(E_a) - f_c(E_b)] = \alpha_0(\nu) [f_v(E_a) - f_c(E_b)]. \quad (18)$$

飞秒激光激发的非平衡载流子会通过复合效应而逐渐减少,直至完全消失,使材料完全恢复到热平衡状态,半导体的光谱吸收系数也逐渐恢复到正常值。在整个过程中,载流子的变化满足

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R, \quad (19)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - R, \quad (20)$$

式中  $G$  和  $R$  分别为光电子的产生率和复合率。

根据 Beer-Lambert 定律,半导体内的光强满足

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(\nu)I. \quad (21)$$

所以,光生载流子的产生率为

$$G = -\frac{1}{h\nu} \frac{dI}{dz}. \quad (22)$$

光生载流子的复合率可以简单地表述为

$$R = (n - n_0) / \tau_n, \quad (23)$$

式中  $\tau_n$  是过剩载流子的寿命。

### 3 数值仿真

以典型的直接带隙半导体材料 GaAs 为例,仿真其在飞秒激光辐照后吸收系数的瞬态演化关系。令飞秒激光在光谱和时间上均为高斯分布。运用时域有限差分法对模型进行数值求解。仿真参数如表 1 所示<sup>[23]</sup>。

在波长 620 nm、脉宽 10 fs、脉冲能量 4  $\mu$ J、光斑直径 2 mm 的飞秒激光照射下,0.5  $\mu$ m 的 GaAs 薄膜的光谱透射率和光谱吸收系数的瞬态变化如图 2、3 所示。

在飞秒激光作用的瞬间,材料的瞬态透射率迅速增加,紧接着是一个只有 1 ps 左右的快速衰减过程,最后是一个持续几个纳秒的缓慢衰减过程。吸收系数是一个与其相反的变化过程。该仿真结果与文献[16, 19]报道的实验结果基本一致。由于

表 1 GaAs 材料参数  
Table 1 Material properties for GaAs

Parameter	Value	Parameter	Value
Absorption coefficient at 620 nm $\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	42748	Electron energy relaxation time: $\tau_{\text{wn}}/\text{s}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Band-gap energy $E_g/\text{eV}$	1.42	Hole energy relaxation time $\tau_{\text{wp}}/\text{s}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Electron effective mass $m_e$	$0.067m_0$	Electron lifetime $\tau_n/\text{s}$	$10^{-9}$
Hole effective mass $m_h$	$0.48m_0$	Hole lifetime $\tau_p/\text{s}$	$10^{-9}$
Electron rest mass $m_0/\text{kg}$	$1.67 \times 10^{-27}$	Temperature $T/\text{K}$	300

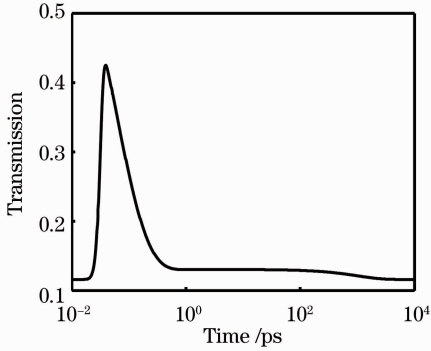


图 2 飞秒激光引发 GaAs 光谱透射率的瞬态变化  
Fig. 2 Transient spectral transmission of GaAs induced by femtosecond laser

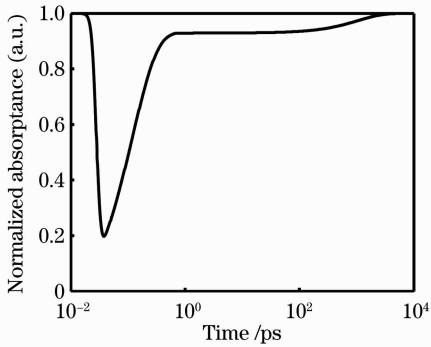


图 3 飞秒激光引发 GaAs 光谱吸收系数的瞬态变化  
Fig. 3 Transient spectral absorbance of GaAs induced by femtosecond laser

GaAs 的价带能态密度远高于导带,所以飞秒激光瞬间激发的大量电子容易导致导带能态的大量占据,阻塞材料的光子吸收,导致材料的光谱透射率增加,光谱吸收系数减小;激发的光电子会快速地向导带底弛豫,腾空大部分所占据的能态,所以材料的光谱透射率和光谱吸收系数都有一个快速的恢复过程;经过快速的弛豫过程后,虽然电子系统达到了准热平衡,但材料尚未达到热平衡,由于过剩载流子的存在,导带的准费米能级被抬高,跃迁能态的电子占据概率增加,使得光谱透射率和光谱吸收系数未能完全恢复。过剩载流子只有经过较慢的复合过程才会逐渐消失,使光谱透射率和光谱吸收系数逐渐恢复,材料也最终恢复热平衡状态。

过剩载流子经过热弛豫后,会在较宽的能带范围形成费米狄拉克分布,导致其他能态的占据,从而改变相应波段的光谱吸收系数,如图 4 所示。从图中可以看出,热化的过剩载流子会造成材料在较宽波段内光谱吸收系数的减小,由于大部分载流子集中在导带底,所以导带底部的吸收系数减小得更加显著,不但可以减小到零,出现完全漂白,甚至还会变成负值,出现增益。等效于材料禁带宽度的加宽,材料的长波响应限也会随之减小。整个瞬态漂白过程的持续时间可以达到纳秒量级。

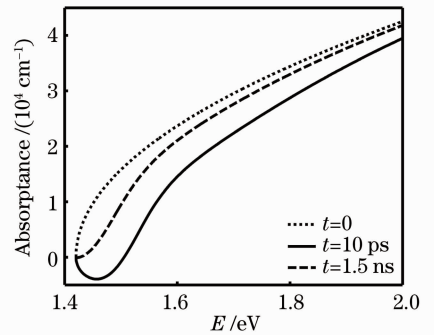


图 4 飞秒激光对 GaAs 其他波长光谱吸收系数的影响

Fig. 4 Influence of femtosecond laser on the GaAs's absorbance of the other spectrum

当飞秒激光波长变为 800 nm 时,其他参数保持不变,则瞬态光谱透射率、光谱吸收系数的瞬态变化以及其他能态光谱吸收系数的变化关系如图 5~7 所示。图中显示 800 nm 的飞秒激光对 GaAs 的瞬态漂白效果更加明显,尤其是在准热平衡阶段。主要是因为 800 nm 光子能量相对较小,所激发的电子在导带中占据的能级较低,由于低能级的量子态较少,且被电子占据的概率较大,所以更容易被漂白。

## 4 结 论

在建立瞬态光谱吸收系数模型的基础上,结合超快载流子动力学机制,建立了飞秒激光诱发直接带隙半导体瞬态漂白效应模型。通过模型的仿真结

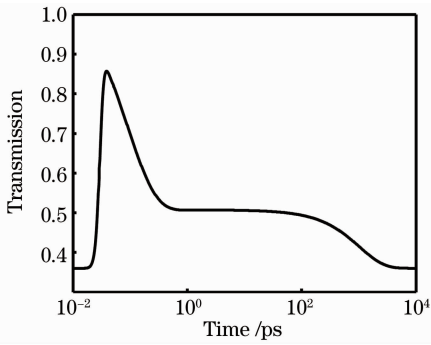


图 5 800 nm 的飞秒激光引发 GaAs 光谱透射率的瞬态变化

Fig. 5 Transient spectral transmission of GaAs induced by femtosecond laser of 800 nm

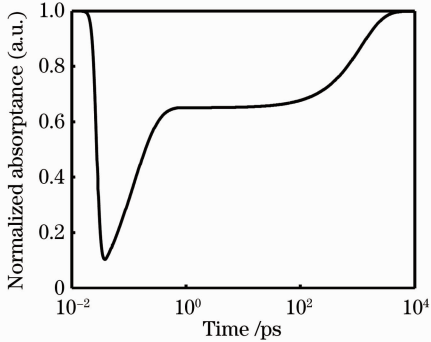


图 6 800nm 的飞秒激光引发 GaAs 光谱吸收系数的瞬态变化

Fig. 6 Transient spectral absorbance of GaAs induced by femtosecond laser of 800 nm

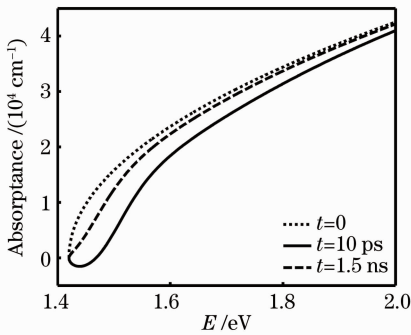


图 7 800 nm 飞秒激光对 GaAs 光谱吸收系数的影响

Fig. 7 Influence of 800 nm femtosecond laser on the GaAs's absorbance of the spectrum

果与文献报道的实验结果的对比,证明了该模型能够较好地描述飞秒激光对直接带隙半导体瞬态漂白的物理机制。运用该模型对飞秒激光诱发直接带隙半导体的瞬态漂白特性进行了数值仿真研究。结果表明,飞秒激光不仅可以诱发对应波长的瞬态漂白,还能导致激发波长到半导体长波限的宽光谱范围的瞬态漂白,且波长越长漂白现象越显著,甚至会引发

能带底部出现负吸收现象。该模型在研究半导体超快载流子动力学特性方面具有一定的参考价值。

## 参 考 文 献

- 1 J. C. Diels, W. Rudolph. Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques and Applications on a Femtosecond Time Scale[M]. Albuquerque; Elsevier, 2006
- 2 S. K. Sundaram, E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses[J]. *Nature Materials*, 2002, **1**(4): 217~224
- 3 A. Othonos. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(4): 1789~1830
- 4 M. K. Rafailov. Ultrafast bandgap photonics[C]. *SPIE*, 2011, **8031**: 803128
- 5 M. K. Rafailov. Ultrafast bandgap photonics semiconductor phenomenology; response to ultra-short pulse laser[C]. *SPIE*, 2010, **7780**: 778009
- 6 E. Garmire, N. M. Jokerst, A. Kost *et al.*. Optical nonlinearities due to carrier transport in semiconductors[J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1989, **6**(4): 579~587
- 7 J. G. Cederberg, D. A. Bender, M. V. Pack *et al.*. Observation of optical bleaching at 1.06  $\mu\text{m}$  in AlInAs/AlGaInAs multiple quantum wells[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(8): 1375~1378
- 8 X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling *et al.*. Optical bleaching of thin film Ge on Si[J]. *ECS Transactions*, 2008, **16**(10): 881~889
- 9 J. Liu, X. Sun, D. Pan *et al.*. Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si[J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(8): 11272~11277
- 10 M. K. Rafailov. Ultrafast bandgap photonics for IR directional countermeasures and low observables [C]. *SPIE*, 2011, **8039**: 803917
- 11 M. K. Rafailov, LLC Richer. Ultra-fast bandgap photonics: sensing and counter-sensing capabilities [C]. *SPIE*, 2008, **7055**: 70550J
- 12 Liu Pengzu, Hou Jing, Zhang Bin *et al.*. 1550 nm passively mode-locked fiber laser with a semiconductor saturable absorber mirror[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(7): 0702017  
刘鹏祖, 侯静, 张斌等. 基于半导体可饱和吸收镜的 1550 nm 被动锁模光纤激光器[J]. *中国激光*, 2011, **38**(7): 0702017
- 13 Zhang Haikun, Xu Jinlong, Huang Haitao *et al.*. Passively CW mode-locked Nd:YAG picosecond laser with a partially reflective semiconductor saturable-absorber mirror[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(9): 2400~2403  
张海鹏, 徐金龙, 黄海涛等. 透射式 SESAM 实现 Nd:YAG 连续波锁模皮秒脉冲激光[J]. *中国激光*, 2010, **37**(9): 2400~2403
- 14 J. H. Abeles, W. K. Chan, A. Kastalsky *et al.*. Guided-wave GaAs/AlGaAs FET optical modulator based on free-carrier-induced bleaching [J]. *Electron. Lett.*, 1987, **23**(24): 1302~1303
- 15 C. F. Klingshirn. Semiconductor Optics[M]. Berlin: Springer, 2006
- 16 W. Z. Lin, L. G. Fujimoto, E. P. Ippen *et al.*. Femtosecond carrier dynamics in GaAs[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(3): 124~126
- 17 T. Gong, W. L. Nighan, P. M. Fauchet. Hot carrier Coulomb effects in GaAs investigated by femtosecond spectroscopy around the band edge [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(25): 2713~2715
- 18 W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen *et al.*. Femtosecond dynamics of highly excited carriers in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [J]. *Appl.*

- Phys. Lett.*, 1987, **51**(3): 161~163
- 19 P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz *et al.*. Femtosecond intervalley scattering in GaAs[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(21): 2089~2090
- 20 Y. Huang, G. Chern, K. Lin *et al.*. Femtosecond dynamics of exciton bleaching in bulk GaN at room temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(1): 85~87
- 21 J. Zhang, D. Bauer, F. König *et al.*. Ultrafast spectroscopy of semiconductor saturable absorber mirror[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(7): 676~679
- 22 Fang Rongchuan. Solids Spectroscopy[M]. Hefei: The Press of University of Science and Technology of China, 2003. 57~68  
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003. 57~68
- 23 S. L. Chuang. Physics of Optoelectronic Devices [M]. New York: Wiley, 1995

栏目编辑: 宋梅梅