

# 半金属锑薄膜中电子动力学研究<sup>\*</sup>

陈宇辉<sup>1)†</sup> 王 阳<sup>2)‡</sup> 左方圆<sup>1)‡</sup> 赖天树<sup>1)‡</sup> 吴谊群<sup>2)‡</sup>

1) 中山大学物理科学与工程技术学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料科学与技术重点实验室, 上海 201800)

(2008 年 7 月 19 日收到, 2008 年 11 月 19 日收到修改稿)

采用时间分辨抽运-探测透射光谱, 研究了不同波长和不同激发流密度下半金属 Sb 薄膜的超快电子动力学过程. 透射变化率的时间延迟扫描曲线显示在延迟零点附近出现强的振荡, 正的吸收饱和峰在亚皮秒时间内衰减为负的吸收增强峰. 之后, 负的吸收增强峰在数皮秒时间内甚至再次演变为吸收饱和. 正饱和峰和负吸收峰幅度正比于激发流密度和光波长. 对这些现象进行了分析, 引入“缺陷”态模型及考虑“缺陷”态对光激发电子的快速俘获和逐渐释放, 能够合理、半定量地解释实验观察到的所有现象.

关键词: 半金属, 杂质或缺陷态, 电子动力学, 抽运-探测光谱

PACC: 7847, 7850J

## 1. 引 言

Sb 是典型的半金属, 在绝对零度时导带和价带存在交叠. 通常将半金属和窄禁带半导体归为一类材料来研究. Sb 是一种相变材料, 可以应用于制作存储单元和电光开关等. 研究 Sb 的热载流子的动力学过程可以给出 Sb 发生相变的时间下限, 从而得出存储单元的最快响应时间. 目前, 国际上对 Sb 的研究主要集中在 Sb 单晶薄膜样品中电子-晶格相互作用所激发的声子振动模动力学<sup>[1-3]</sup>, 对载流子自身的动力学过程研究较少, 特别是对非晶或多晶 Sb 薄膜中的电子与杂质或缺陷态之间的相互作用过程研究尚未见报道. 而作为相变存储器件应用的 Sb 薄膜通常采用磁控溅射法制备, 初始态多为非晶或多晶薄膜, 缺陷或杂质是难免的. 因而研究非晶 Sb 薄膜的电子动力学, 不仅具有重要科学意义, 而且对高速相变存储器的发展具有重要实际意义. 本文正是开展了这方面的研究, 研究了电子与杂质或缺陷态之间的相互作用动力学过程.

## 2. 实验与结果

实验使用的锁模激光器的重复率为 93 MHz, 中心波长在 770—840 nm 范围内可调, 脉冲宽度约为 100 fs. 激光脉冲序列通过一个非共线的标准抽运-探测实验装置<sup>[4,5]</sup>, 获得抽运/探测强度比约为 3:1 的平行光输出, 由 50 mm 焦距的透镜聚焦到样品表面上同一点, 光斑半径约为 12.7  $\mu\text{m}$ . 探测光的透射强度变化由光电管测量, 并由锁相放大器读出.

实验样品 Sb 薄膜采用金属靶磁控溅射法制备, 厚度 35—50 nm, 没有经过专门的晶化处理, 通常为多晶或者非晶态.

调节激光中心波长分别为 840 nm 和 803 nm. 一个连续可调光衰减片用于控制输入光功率. 实验测得的不同激发流密度下、透射变化率  $\Delta T/T$  的时间延迟扫描曲线如图 1 和图 2 所示. 为了使曲线不重叠, 看起来更加清晰, 各曲线在时间和幅度上都已增加偏置, 将各曲线平移开.

从图 1 和图 2 的透射变化率曲线可以看出, 在时间延迟零点处所有曲线都会出现一个吸收饱和增

<sup>\*</sup> 科技部重大科学研究计划(批准号: 2007CB935402)和国家自然科学基金(批准号: 60490290, 60678009, 10874247, 50872139, 50502036)和中山大学物理学基地项目(批准号: J0630320 和 J0730313)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: stslts@mail.sysu.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: yqw@siom.ac.cn

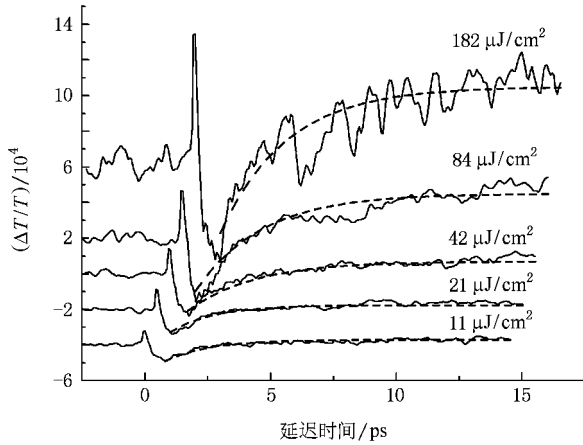


图1 840 nm 时不同激发流密度下透射变化率  $\Delta T/T$  随延迟时间的变化曲线(实线和虚线分别为实验和拟合曲线)

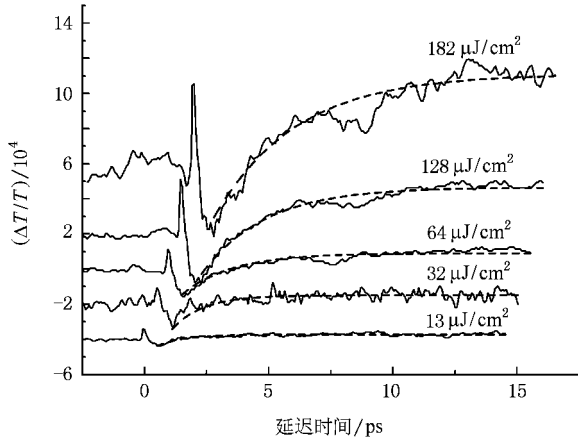


图2 803 nm 时不同激发流密度下透射变化率  $\Delta T/T$  随延迟时间的变化曲线(实线和虚线分别为实验和拟合曲线)

强的上升尖峰,峰强度随激发流密度增加而增强,之后峰迅速衰减,变为吸收增强的负峰,负峰的强度也随激发流密度增加而变强,然后,此负峰开始衰减,向初始态(低激发)或饱和增强态(高激发)演化,依赖于激发流密度大小.对比图1和图2发现,吸收饱和峰是840 nm的强于803 nm的,而吸收增强峰则相反.这些现象反映了什么动力学过程?正是本文下面要讨论、研究的.

### 3. 结果分析与讨论

光沿垂直于样品表面的  $z$  方向入射,并且在弱吸收条件下  $ad \ll 1$  时,有<sup>[6]</sup>

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -\frac{1 + R^2}{1 - R^2} ad, \quad (1)$$

这表明,材料的透射变化率正比于材料的吸收系数变化的负值.透射变化率曲线实质上反映了材料吸收系数的变化.

#### 3.1. 光谱烧孔效应

如图1和图2所示  $\Delta T/T$  曲线上延迟时间零点处的吸收饱和增强峰宽度在亚皮秒时间尺度,约300—500 fs,明显大于激光脉冲宽度.因此,不可能是相干假象,而是反映光激发感应的某一物理过程.

根据它的时间尺度和半金属的窄带隙特点,我们认为此吸收饱和增强峰起源于光谱烧孔效应.这种效应在窄带隙半导体或高光子能量(大于带隙)半导体简并抽运-探测实验中常常出现<sup>[7]</sup>.抽运光脉冲通过带间吸收跃迁向导带中高能级上注入热电子,填充部分能态,此电子的分布与光脉冲的功率谱相同,因而,能量简并的探测光感受到强的态填充效应.在时间延迟零点处出现强的吸收饱和或透射增强.然而,由于光注入的热电子会在亚皮秒时间尺度内完成热化过程,实现在导带内的费米分布,电子向低能态上转移.由于Sb的带隙很小,所以,热化后的电子,绝大多数按费米分布在低能态上.而实验探测能级位于费米分布的高能尾部,态填充变得非常弱.所以,热化过程完成后,探测光的吸收饱和和效应几乎消失.结果在时间延迟零点附近出现一个吸收饱和峰,而此峰的幅度正比于激发流密度和光波长,如图3所示,也正是光谱烧孔效应的特征.所以,进一步支持我们将此峰归咎于光谱烧孔效应的观点.

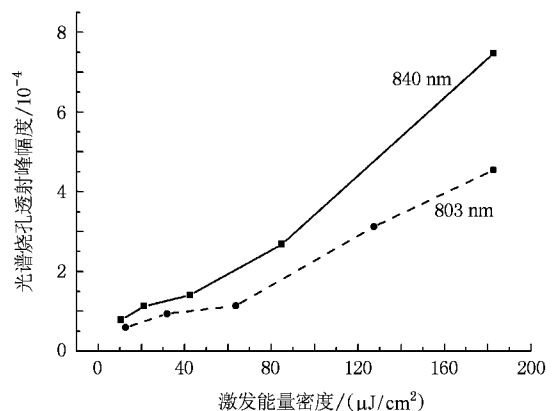


图3 中心波长为840 nm和803 nm时光谱烧孔感应的透射峰幅度随激发流密度变化关系

#### 3.2. 吸收增强效应及其时间演化

如果没有其他效应,光谱烧孔效应结束后,透射

变化率应该最多减小到零,但如图 1 和图 2 所示,透射变化率却变为负值,出现了负峰.负峰幅度也随激发流密度和激发波长变化,如图 4 所示.负峰幅度正比于激发流密度,反比于光波长.这表明出现了光感应的吸收增强效应.这种现象非常类似于低温生长 GaAs (LT-GaAs) 中电子动力学演化<sup>[8-10]</sup>.而 LT-GaAs 中吸收增强起源于 As 反位杂质和 Ga 空位缺陷态的快速俘获电子及其感应的再吸收<sup>[8]</sup>.

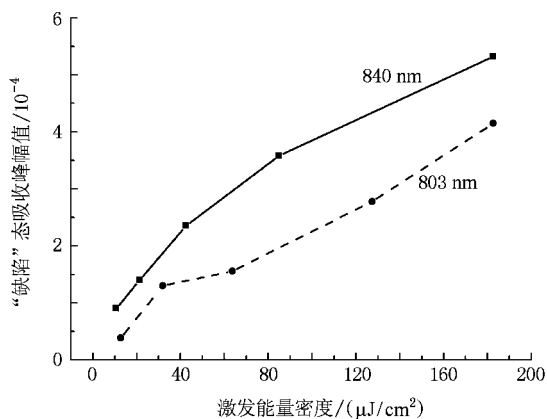


图 4 中心波长为 840 nm 和 803 nm 时“缺陷”态吸收峰幅度随激发流密度变化关系

本文研究的实验样品为多晶或非晶态,缺陷和杂质是必然存在的.因此,我们认为负的吸收增强峰起源于杂质或缺陷态超快速俘获抽运光激发的热电子及其感应的再吸收效应<sup>[8-11]</sup>.目前尚不能确定是杂质或缺陷及其具体的起源,但根据实验现象能够确定其能级位置应该在导带底部附近,并且此杂质或缺陷态的密度也应该很大.为了叙述简便,下面统称为“缺陷”.从图 1—4 可见,负吸收峰的幅度与正的饱和峰幅度相当,意味着“缺陷”态填充度接近光谱烧孔效应的填充度,这只有“缺陷”态能级位于导带底附近才可能俘获几乎所有抽运光激发电子.另外,从图 4 可见,负吸收峰幅度几乎随激发流密度线性增加,表明“缺陷”态俘获远未饱和.因此,我们能够给出一个清楚的物理图像:一个高密度的“缺陷”态位于导带底部附近.它具有非常快的电子俘获速率,同时也具有较快的复合和释放速率.如图 1 和 2 所示,从正吸收饱和峰转变为负吸收峰,在亚皮秒时间尺度完成.负吸收峰的出现正是由于“缺陷”态快速俘获抽运光激发的热电子,几乎“抽空”导带中的热电子而使“缺陷”态高密度布居.这样,探测光感应到的导带带填充效应(引起饱和增强)很弱,而同时“缺陷”态布居感应的吸收效应出现,结果导致强的

负吸收峰.而图 4 所示 840 nm 的负吸收峰幅度略大于 803 nm 的,也进一步支持负吸收峰起源于“缺陷”态再吸收的观点,因为 840 nm 的单光子能量小于 803 nm,所以,相同激发流密度下,840 nm 的激发电子数密度略大于 803 nm 的,进而“缺陷”态俘获电子密度 840 nm 时略大于 803 nm 的,结果 840 nm 时“缺陷”态再吸收略强于 803 nm 的.

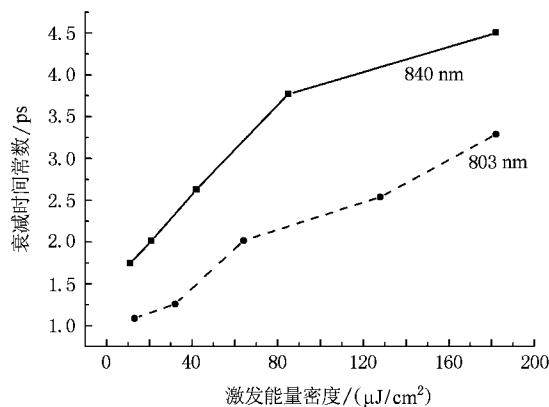


图 5 中心波长 840 nm 和 803 nm 时“缺陷”态释放俘获电子的时间常数与抽运流密度的关系

“缺陷”态俘获电子可以有多种途径复合,而使系统恢复到初始态,如直接返回价带复合、与“缺陷”态上的空穴复合或再次释放回导带.然而,根据图 1 和图 2 所示的负吸收峰随延迟时间增加而逐渐减弱,并再次变为吸收饱和和增强这一现象,我们认为“缺陷”态俘获的电子主要是通过再释放回导带途径,通过带间跃迁复合,使系统恢复到初始态的.因为,其他途径复合都不应该再次出现强吸收饱和.只有“缺陷”俘获的电子多数再释放回导带,使导带中的态填充密度增加,才会导致强的吸收饱和效应.而再次出现的吸收饱和和增强效应正比于激发流密度,也支持我们的观点,因为激发流密度大,“缺陷”态俘获的电子数多,负吸收峰越强,再释放回导带的电子数也越多,导致高的带填充密度,进而吸收饱和和增强正比于激发流密度.进一步比较图 1 和图 2 发现,在 840 nm 波长时,再次出现的吸收饱和和增强效应强于 803 nm 波长的,这也进一步支持我们的观点,因为释放回导带的电子仍然按费米分布,840 nm 探测光所探测的能级低于 803 nm 所探测的能级,具有更高的电子填充密度,所以吸收饱和强于 803 nm 的.

基于上面的讨论,我们能够使用一个单指数函数拟合图 1 和图 2 中的负吸收峰恢复过程,获得“缺陷”态的释放速率或时间常数.单指数函数为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T} &= -Ae^{-t/\tau} + B(1 - Pe^{-t/\tau}) \\ &= B - Ce^{-t/\tau}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $C = A + BP$ ,  $\tau$  为时间常数。(2) 式中幅度为  $A$  的第一指数项描述“缺陷”态释放电子, 再吸收减弱, 而幅度为  $B$  的第二指数项描述由于电子回填导带, 引起态填充效应随时间增强, 而  $P$  反映“缺陷”俘获完成后, 导带中剩余电子引起的初始态填充强度。两项组合后, 变为一个简单的单指数线性表达式。用方程(2)拟合图 1 和图 2 中负吸收峰的衰减过程, 得到“缺陷”态释放电子的时间常数  $\tau$  随激发流密度和波长变化的关系, 如图 5 所示。可看出, 随着抽运流密度增大, 衰减时间常数  $\tau$  也逐渐增大; 并且波长为 840 nm 时的时间常数比 803 nm 的稍大。这也正是反映了“缺陷”态寿命特征。“缺陷”态能级上单位时间释放的电子数不仅与“缺陷”态上电子数密度  $n$  有关, 还与导带内空的电子态密度有关。设导带内总的态密度数为  $N_c$ , 而抽运光激发电子占据的总电子数密度为  $n_c$ 。则“缺陷”态上俘获电子的释放速率方程为<sup>[6]</sup>

$$\frac{dn}{dt} = -K(N_c - n_c)n = -\frac{n}{\tau}, \quad (3)$$

式中  $K$  为常数, 可得

$$\tau = \frac{1}{K(N_c - n_c)}, \quad (4)$$

式(4)表明“缺陷”态释放俘获电子时间常数正比于  $n_c$ , 而  $n_c$  正比于激发流密度, 所以,  $\tau$  正比于激发流密度是合理的。其次, 由于波长 803 nm 的单光子能量大于 840 nm 的, 所以, 相同抽运流密度下, 840 nm 的激发光子数密度大于 803 nm 的, 因而, 导带内 840 nm 激发时的  $n_c$  会略大于 803 nm 激发的, 结果 840 nm 时探测到“缺陷”态释放电子时间常数大于相同激发流密度下 803 nm 探测时的释放时间常数。

## 4. 结 论

利用飞秒时间分辨抽运-探测透射光谱研究了 Sb 薄膜中电子动力学演化。使用“缺陷”态模型合理、半定量地解释了实验观察到的透射变化率的振荡变化。结果表明“缺陷”态控制了非晶态 Sb 薄膜中的电子动力学演化。反过来, 通过控制“缺陷”态就能够控制电子动力学, 进而有可能控制相变过程速率。

- [1] Riffe D M, Sabbah A J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085207  
 [2] Zeiger H J, Vidal J, Cheng T K, Ippen E P, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B* **45** 768  
 [3] Garrett G A, Albrecht T F, Whitaker J F, Merlin R 1987 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3661  
 [4] Xu H H, Jiao Z X, Liu X D, Lei L, Wen J H, Lin W Z, Lai T S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2618 (in Chinese)[徐海红、刘晓东、焦中兴、雷亮、文锦辉、王惠、林位珠、赖天树 2006 物理学报 **55** 2618]  
 [5] Wang C M, Wu J L, Xia Z J, Zou Y H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2703 (in Chinese)[王传敏、吴锦雷、夏宗炬、邹英华 1996 物理学报 **45** 2703]

- [6] Zhu J H 2005 *The Science of Narrow band gap Semiconductor* (Beijing: Science Press)(in Chinese)[褚君浩 2005 窄禁带半导体物理学(北京:科学出版社)]  
 [7] Lai T S, Teng L H, Jiao Z X, Xu H H, Lei L, Wen J H, Lin W Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062110  
 [8] Siegner U, Fluck R, Zhang G, Keller U 1998 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2566  
 [9] Wen J H, Chen Y Y, Huang C, Zhang H C, Lin W Z 1999 *J. Infraed Millim. Waves* **18** 195 (in Chinese)[文锦辉、陈颖宇、黄淳、张海潮、林位株 1999 红外与毫米波学报 **18** 195]  
 [10] Yu J S, HoRNG S F, Chi C C 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 554  
 [11] Shkrob I A, Crowell R A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12207

# The electron dynamics of semimetal Sb films<sup>\*</sup>

Chen Yu-Hui<sup>1)</sup> Wang Yang<sup>2)</sup> Zuo Fang-Yuan<sup>1)</sup> Lai Tian-Shu<sup>1)†</sup> Wu Yi-Qun<sup>2)‡</sup>

1) ( *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, Department of Physics Sun Yet-Sen University, Guangzhou 510275, China* )

2) ( *Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China* )

( Received 19 July 2008 ; revised manuscript received 19 November 2008 )

## Abstract

The time resolved pump-probe spectroscopy was used to study the ultrafast carrier dynamics of semimetal Sb films at different wavelengths and pump fluences. The profiles of differential transmission versus delayed time showed sharp oscillation near the zero-time-delayed point. A positive absorption saturation peak turned into a negative absorption peak in subpicosecond time. Then the latter began to attenuate and again showed absorption saturation eventually in several picoseconds. The amplitudes of the positive and negative peaks were proportional to the pump fluence and wavelength. These phenomena are analyzed in this article and explained reasonably and semi-quantitatively by introducing the “ defect model ” and considering fast capture and release by “ defect states ” of hot electrons.

**Keywords** : semimetal , impurity and defect , electron dynamics , pump-probe spectroscopy

**PACC** : 7847 , 7850J

<sup>\*</sup> Project supported by the Special Program of the Ministry of Science and Technology , China ( Grant Nos. 2007CB935402 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60490290 , 60678009 , 10874247 , 50872139 , 50502036 ) , the Fundamental Physics Research Program of Sun Yet-Sen University ( Grant Nos. J0630320 and J0730313 ).

<sup>†</sup> E-mail : stslts@mail.sysu.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail : yqw@siom.ac.cn