

δ 掺杂 Be 受主 GaAs/AlAs 多量子阱的拉曼光谱

黄海北, 郑卫民*, 丛伟艳, 孟祥艳, 翟剑波

(山东大学(威海)空间科学与物理学院, 山东 威海 264209)

摘要: 通过显微拉曼(Raman)光谱仪,对一系列 δ 掺杂 GaAs/AlAs 量子阱中浅受主铍(Be)原子能级间跃迁进行了研究. 实验样品是利用分子束外延技术生长在 GaAs 衬底(100)面上的 GaAs/AlAs 多量子阱,阱宽范围从 30 到 200 Å,并在阱中央进行了受主 Be 原子的 δ 掺杂. 在 4.2 K 液氮温度下,对样品进行了 Raman 光谱测量,并与光致发光(PL)光谱进行了对比,清楚地观测到了受主原子从基态能级 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到第一激发态能级 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 之间的跃迁. 根据量子力学中的变分原理和打靶法算法,计算了量子阱中类氢受主 Be 原子 1 s 到 2 s 能级间跃迁能量,并和实验结果进行了比较. 计算结果表明,受主 1 s 到 2 s 能级间跃迁的能量随量子阱宽度减小而单调增加,并且与实验结果符合较好.

关键词: 拉曼光谱;多量子阱;打靶法;受主能级

中图分类号: O472.3 **文献标识码:** A

Raman spectra of Be δ -doped GaAs/AlAs multiple quantum wells

HUANG Hai-Bei, ZHENG Wei-Min*, CONG Wei-Yan, MENG Xiang-Yan, ZHAI Jian-Bo

(School of Space Science and Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China)

Abstract: Raman spectra of internal transitions of shallow Be acceptors confined in the center of multiple-quantum GaAs/AlAs wells were studied. A series of Be δ -doped GaAs/AlAs multiple-quantum wells with doping at the well center and wells widths ranging from 30 ~ 200 Å were grown on (100) GaAs substrates by molecular beam epitaxy. Raman and photoluminescence spectra were measured at 4.2 K respectively. The transitions of Be acceptors from the $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ ground state to the $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ first-excited state were clearly observed in Raman spectra. An iterative shooting algorithm and a variational principle were introduced to obtain the 1 ~ 2 s transition energy of quantum confined Be acceptors as a function of the well width. It was found that the acceptor transition energy increases with the decreasing of quantum wells widths, and the experimental results are in good agreement with the theoretical calculation.

Key words: Raman spectra, multiple-quantum wells, iterative shooting algorithm, acceptor energy levels

PACS: 78.30.-j, 71.55.Eq, 71.15.Rf, 71.55.-i

引言

目前,高电子迁移率晶体管(HEMT)或者双势垒共振隧穿二极管等器件可以产生上至几百兆赫兹(GHz)的电磁波,而像一些利用电子跃迁过程来产生电磁波的器件,其辐射频率可以低至 15 太赫兹(THz)(波长大约 20 μm). 可以看到,在这两种器件的辐射频率之间还存在相当宽的频谱范围,人们通常把位于这段频率 0.1 ~ 10 THz(波长 300 ~

30 μm)范围内的辐射波谱称为 THz 辐射波段. THz 波有许多潜在的应用前景,包括短距离无线通讯、医疗成像和 THz 传感器的研发等等^[1].

产生 THz 波的方法有很多种,其中利用材料中杂质能级间的跃迁来产生 THz 波,是其中方法之一,因为大部分杂质原子能级间跃迁能量都落在 THz 范围内. 为了能够人为地调节 THz 波的辐射频率,人们也常采用量子限制杂质原子的方法来实现:即把杂质原子(施主或受主)掺杂到半导体量子阱

收稿日期:2013-03-15,修回日期:2013-04-11

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2012FM028)

Foundation items: Supported by Shandong Province Natural Science Foundation, China (ZR2012FM028)

作者简介(Biography): 黄海北(1987-),男,山东济南人,硕士,主要研究领域为低维半导体物理. E-mail: haibeis71016@163.com.

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: wmzheng@sdu.edu.cn.

Received date: 2013-03-15, **revised date:** 2013-04-11

中,通过改变量子阱对杂质原子的量子限制势,从而达到调节杂质原子能级结构的目的(包括改变杂质原子能级的排序).被限制在量子阱中的杂质原子,不仅具有量子点的一般共性:(1)电荷载流子在三维方向上受到量子限制作用;(2)分立的量子化能级结构;(3)能级结构具有可调性,而且还具有一些独特的优点:(a)能束缚一个电子或空穴;(b)尺寸可小至 20\AA ;(c)更为重要的是能通过分子束外延生长技术精确地进行生长.在诸多通过分子束外延生长技术生长的量子阱样品系统中,要说在样品生长技术方面最为成熟的,莫过于 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 量子阱样品.一般来讲,不论是受主还是施主都可以作为杂质原子掺入量子阱中.但是,在具体的实际应用中受主较施主更具有优势.首先,受主杂质原子的束缚能较大,其能级的可调节范围相对于施主较大;其次,受主杂质原子能级之间的跃迁能量低于 GaAs 材料本身的纵光学声子(LO)能量,这就极大地减少了由光学声子引入的非辐射复合,从而提高了器件的量子工作效率.最后,对于 p 型掺杂的量子阱红外探测器而言,由于量子阱在布里渊区 $k \neq 0$ 处轻重空穴带的强烈耦合,使得器件可以直接接收正入射信号,而不像 n 型掺杂器件那样,要从与材料生长方向平行的侧面接收,这就在很大程度上简化了器件的制备工艺,并且易于由单元器件集成为焦平面阵列探测器,从而进一步提高了器件的工作效率.在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 量子阱中,铍(Be)原子是一种常用的受主杂质,这不仅归功于其良好的热扩散性稳定性,而且还与其束缚能大小有关.Be 原子在 GaAs 体材料中的束缚能为 26 meV ,而当引入诸如 GaAs/AlGaAs 量子阱中时,随着量子限制作用的增强,其束缚能可上升至 50 meV .这说明 Be 原子能级的可调范围较大,对应的波长调节范围在 $24 \sim 48\ \mu\text{m}$ 之间,正好落在未被人们完全开发的 THz 辐射波段.因此,本文的样品采用了 Be 原子作为掺杂受主,量子阱系统使用了在光电子领域应用广泛、技术成熟的 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 系统.关于 x 的选取,本实验选择了 $x = 1$,即 GaAs/AlAs 多量子阱系统,这是因为该量子阱系统对受主具有最大的量子限制势.然而,由于 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 系列量子阱的价带结构较为复杂,导致受主的电子态理论计算远比施主情况下繁杂得多,这也正是大多数人选择施主掺杂的主要原因.在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 量子阱系统中, GaAs 的价带顶在布里渊区原点 Γ 计入自旋时,系统的四重简并被解除.于是,在量子阱限制势的作用下,掺杂

在量子阱中心的 Be 受主基态能级 $1S_{3/2}(\Gamma_8)$,相对于体材料掺杂,会分裂为 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 和 $1S_{3/2}(\Gamma_7)$ 两个能级,其他激发态能级也作相应劈裂.虽然,国内外有许多文章研究了量子限制效应对浅掺杂受主的影响,但只有少部分文章观测到了限制在量子阱中受主能级间的跃迁^[2-3].

本文根据低温下对样品 Raman 和 PL 光谱的测量,研究了量子阱中 δ 掺杂 Be 受主能级间的跃迁.通过 Raman 与 PL 两光谱的对比,细致地研究了量子阱中 Be 受主原子的 $1S_{3/2}(\Gamma_6) \rightarrow 2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 能级之间的跃迁能量与量子阱宽度之间的关系.同时根据量子力学中的变分原理和打靶计算方法,计算了量子限制 Be 受主 $1S_{3/2}(\Gamma_6) \rightarrow 2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 跃迁能量随量子阱宽度的变化关系,并与实验测量结果相比较.

1 样品制备与实验测量

实验中所用的 GaAs/AlAs 多量子阱样品是利用分子束外延技术生长的,生长温度为 550°C .在量子阱结构生长之前,首先在衬底上生长一层 $3\ 000\ \text{\AA}$ 的 GaAs 缓冲层.每个量子阱样品的 AlAs 势垒宽度均为 $50\ \text{\AA}$,在每一个 GaAs 量子阱中央分别进行了 Be 受主原子 δ 掺杂. GaAs 阱宽从 $30 \sim 200\ \text{\AA}$ 不等,样品掺杂浓度及生长特征见表 1.

表 1 实验样品的特性

Table 1 Characteristics of the samples

样品	量子阱周期	阱宽/ \AA	掺杂浓度/ cm^{-2}	生长温度/ $^\circ\text{C}$
1	400	30	2×10^{10}	550
2	200	100	5×10^{10}	550
3	50	150	2.5×10^{12}	550
4	40	200	2.5×10^{12}	550

在对表 1 中样品的 Raman 和 PL 光谱测量中,激发光源采用的是 Ar^+ 离子激光器($5\ 145\ \text{\AA}$).样品置于液氮循环变温的杜瓦中,激光束聚焦在样品上,从样品反射回的光束被搜集后进入光谱分析仪进行分析. Raman 实验中采用背散射配置 $z(x,x)z$ 括号里面的字母表示入射和出射样品光束的偏振方向,括号外面字母表示入射和出射样品光束的波矢,其中 $x = (100)$, $z = (001)$. Raman 实验中激光的激发功率是 5 mW ; PL 实验中激光的激发功率为 100 mW .在 4.2 K 温度下分别测量了样品的 Raman 和 PL 光谱.

2 实验结果

阱宽为 $100\ \text{\AA}$ 和 $150\ \text{\AA}$ 的样品 2 和 3,在 4.2 K 温度下的 Raman 谱如图 1 所示.

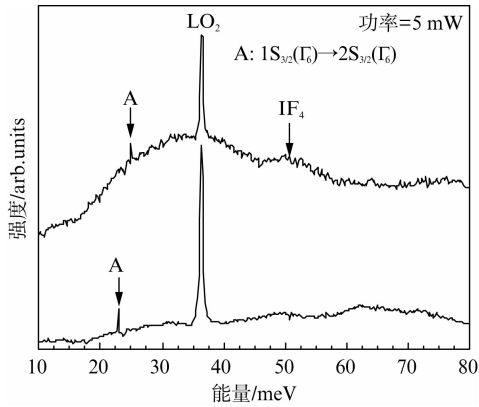


图1 在 4.2 K 温度下, 样品 2(上面曲线)和 3(下面曲线)(阱宽分别为 100 Å 和 150 Å)的 Raman 谱

Fig.1 Raman spectra of Sample 2 (the upper curve with 100 Å width) and 3 (the lower one with 150 Å width) at 4.2 K

由于 Raman 散射实验采取的是背散射配置, 所以只有偶的纵光学膜声子 (LO) 散射模式才可以被观测到^[4]. 因此, 位于 36.35 meV 处的结构是 LO₂ 声子的散射峰. 然而, 与文献[4]相比, 所有的样品中都没有观测到更高阶的 LO 声子散射结构, 原因是 Raman 实验中用到的激发光频率远高于 GaAs 量子阱的共振频率, 而且激光的功率较小, 所以不易观测到更高阶的声子散射峰结构. 另外, 图 1 中样品 2 的 LO₂ 峰值强度明显小于样品 3. 造成这种现象的原因是样品 2 中量子阱的宽度小于样品 3, 导致其声子散射强度低于样品 3. 样品 2 光谱上标记为 IF₄ 的结构称为表面模式 (IF)^[5], 该结构是由样品中 GaAs 与 AlAs 材料的界面处声子散射产生的. 由于 Raman 实验采取背散射配置, IF 模式与 LO₂ 的峰位非常接近, 故只观测到了 IF₄^[6]. 样品 3 中没有明显观测到 IF 结构, 因为其样品的周期数相对较小, 致使 IF 散射强度不足.

除了上述与声子振动模式相关的散射峰外, 还可以在图 1 中看到一个标记为 A 的结构. 这个结构被归结为量子阱中 Be 受主杂质 1S_{3/2}(Γ₆) 能级到 2S_{3/2}(Γ₆) 能级的跃迁散射峰. 这种假设的原因, 首先是基于 A 峰在此 Raman 实验配置下不可能由其它振动模式引进 (包括 LO 与 IF 模式), 因为这些结构的峰位^[4,6] 都远离于 A 峰; 其次, 样品 3 的 A 峰强度大于样品 2, 表明 A 峰的强度随掺杂浓度变化明显. 当掺杂浓度由样品 3 的 10¹² cm⁻¹ 变为样品 2 的 10¹⁰ cm⁻¹ 时, 图 1 中 A 峰的强度明显下降. 因此, A 峰是由量子阱中 Be 受主杂质引进的, 应该与 Be 原

子的能级间跃迁相对应.

样品 2 和 3 在 4.2 K 温度下测量的 PL 光谱如图 2 所示. 标记为 X_{CB1-HH1}、eBe⁰、Be⁰X 以及 THT 的结构都在文献[7]中有详细的讨论. 这里只用到 Be⁰X 和 THT. Be⁰X 峰起源于束缚在中性 Be 受主上的激子复合辐射, 样品 2 的此峰位于 1.56 eV 处, 样品 3 的位于 1.53 eV 处. 此外, 与受主杂质能级跃迁相关的两空穴跃迁 (THT) 峰也在图 2 中出现. 当受主束缚的激子复合结束时, 如果受主原子仍处于基态, 我们就说这是正常的束缚激子复合过程. 但是倘若此时受主原子处于激发态, 那么该过程就是所谓的两空穴跃迁 (THT)^[8]. 所以, Be⁰X 和 THT 两峰之间的能级差就是受主 1S_{3/2}(Γ₆) 能级到 2S_{3/2}(Γ₆) 能级间的跃迁能量. 图 2 中样品 2 的此能量差值为 25.35 meV, 样品 3 的则为 22.19 meV. Be⁰X 和 THT 峰出现在所有的样品中, 它们之间的能量差, 以及其本身的强度, 都随着量子阱的宽度与掺杂浓度不同而发生变化. 从图 2 中可以看到, 随着量子阱宽度的减小, 整个图出现了蓝移. 这表明量子限制效应的增强, 使得量子阱中各个能级间跃迁能量增加. 此外, 样品 3 的 Be⁰X 和 THT 峰强度要略微高于样品 2, 这是因为其掺杂浓度大于样品 2, 而 Be⁰X 和 THT 的峰强都随着受主掺杂浓度的增加而增强. 图 2 中还可以看出, 拥有较宽阱宽的样品 3 的 Be⁰X 和 THT 峰差 (22.19 meV) 明显小于具有较窄量子阱的样品 2 (25.35 meV). 原因是较窄的量子阱对受主原子施加的量子限制效应较强, 致使 Be 受主原子能级间的跃迁能量相对要高一些.

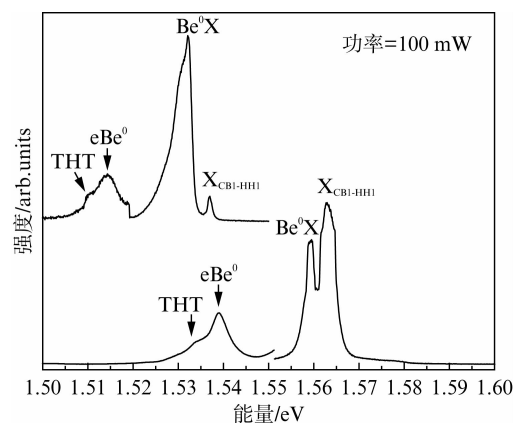


图2 在 4.2 K 温度下, 样品 2(下图)和 3(上图) (阱宽分别为 100 Å 和 150 Å) 的 PL 谱

Fig.2 PL spectra of Sample 2 (the upper curve with 100 Å width) and 3 (the lower one with 150 Å width) at 4.2 K

根据 Raman 和 PL 的实验结果对比,可以发现,通过 Raman 实验直接观测到的关于受主能级 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 间的跃迁能量,即图 1 中 A 峰所处的位置(样品 2 为 25.01 meV,样品 3 为 22.93 meV),与 PL 实验中通过 Be^0X 和 THT 的峰位差(样品 2 为 25.35 meV,样品 3 为 22.19 meV)而间接得出的受主能级间跃迁能量非常相近.进而再一次证明了 Raman 光谱中的 A 峰是受主杂质能级 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 间的跃迁散射峰.

3 计算与讨论

对于本实验 GaAs/AlAs 量子阱中的类氢受主 Be 原子,由于其只会受到 z 方向上的一维量子阱势的作用,所以系统的哈密顿算符可以写为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}, \quad (1)$$

其中 m^* 是空穴载流子的有效质量, ϵ_r 是相对介电常数, $V(z)$ 是量子阱限制势, r 是杂质原子与空穴载流子之间的距离.将 x 和 y 坐标轴原点建立在位于 z_0 处的杂质原子处,则:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}. \quad (2)$$

本文选取两项的乘积作为空穴载流子的试探波函数:

$$\Psi(z) = \chi(z)\phi(r), \quad (3)$$

$\chi(z)$ 是 GaAs/AlAs 多量子阱中不掺杂受主原子时的空穴波函数, $\phi(r)$ 是描述空穴与受主离子相互作用的类氢原子波函数.受主 $1s$ 基态和 $2s$ 激发态的类氢 $\phi(r)$ 可分别取为:

$$\phi(r) = e^{-r/\lambda}, \quad 1s \text{ 基态}, \quad (4)$$

$$\phi(r) = \left(1 - \frac{r}{\lambda}\right) e^{-r/\lambda}, \quad 2s \text{ 激发态}, \quad (5)$$

其中 λ 是氢原子 Bohr 半径,在这里被用作变分参数.

由式(4)与式(1),可以得出系统的基态薛定谔方程为:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \{ [\nabla_z^2 \chi(z)] e^{-r/\lambda} + 2 \nabla_z \chi(z) \nabla_z e^{-r/\lambda} + \chi(z) \nabla_z^2 e^{-r/\lambda} \} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \chi(z) e^{-r/\lambda} + V(z) \chi(z) e^{-r/\lambda} = E_1 \chi(z) e^{-r/\lambda} \end{aligned} \quad (6)$$

通过采用打靶迭代算法,^[9]由式(6)以及边界条件:

$$z \rightarrow \pm \infty, \Psi(z) \rightarrow 0, \quad (7)$$

可以计算出沿 z 轴各点的波函数 $\Psi(z)$.再选择合适的变分参数 λ ,就可以求出系统基态能量,即式(6)中

的 E_1 .

同理,由式(5)、式(1)和式(7),能够求出系统第一激发态的能量 E_2 .于是,限制在量子阱中的类氢受主杂质原子 $1s \rightarrow 2s$ 能级间跃迁能量 E ,就等于 E_2 与 E_1 的差值,即:

$$E = E_2 - E_1. \quad (8)$$

关于上述公式中各变量的取值,由于样品中势垒厚度较大,所以每个量子阱中的空穴波函数不会发生耦合,因此我们近似认为 $V(z)$ 为单量子阱的势能,取 $V(z) = 0.33\Delta E_g(x)$.这里 $\Delta E_g(x)$ 是 $k=0$ 处 GaAs 与 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 的禁带宽度之差. $\Delta E_g(x)$ 取值为 $1247x$ meV, x 是 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 势垒层的摩尔组分,我们令其为 1.有效质量 m^* 取为 GaAs 体材料中的重空穴质量 $0.62m_0$,其中 m_0 是自由电子的质量.考虑到异质结中有效质量和界面处介电常数不匹配对量子阱中浅杂质能级的影响,相对介电常数 ϵ_r 设为 17.2.图 3 给出了在计算 E_1 的变分运算中,所用到的变分参数 λ 与量子阱宽度的数值关系.

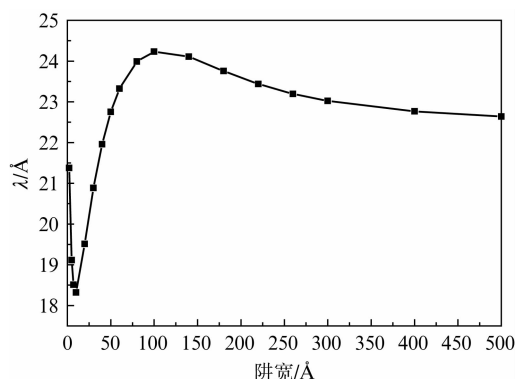


图 3 λ 取值随量子阱宽度的变化关系

Fig. 3 Magnitude of λ values as a function of the quantum-well width

根据上述理论,计算了处在 GaAs/AlAs 多量子阱中央的 Be 受主 $1s \rightarrow 2s$ 的跃迁能量与量子阱宽度的关系,计算结果如图 4 所示.图中圆圈和三角符号分别代表 PL 和 Raman 实验所测得的数据,实线则代表上述理论的计算结果.从图中可以看出,Raman 与 PL 测量的实验数据与理论符合较好.

随着量子阱宽度的不断减小,受主 Be 原子 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 能级的跃迁能量单调增加.当量子阱宽度降为 30 Å 时,Raman 实验并没有观测到与受主能级间跃迁有关的散射峰.这主要是由于量子阱限制效应增强时,会迫使空穴更接近受主原子实负核中心,因而提高了 Be 受主对空穴的束缚能,

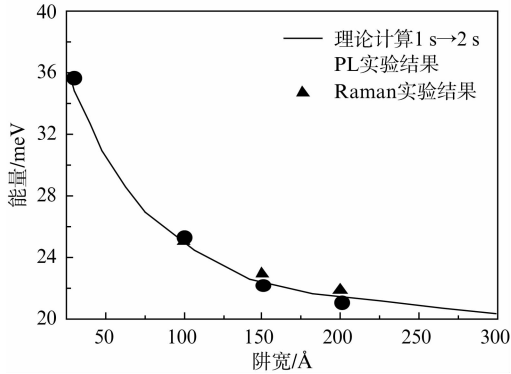


图4 GaAs/AlAs 多量子阱中央 δ 掺杂 Be 受主 $1S_{3/2}(\Gamma_6) \rightarrow 2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 跃迁能量与量子阱宽度的关系
Fig.4 Dependence of the transition energy for the $1S_{3/2}(\Gamma_6) \rightarrow 2S_{3/2}(\Gamma_6)$ transition of the δ -doped Be acceptor on the quantum well width

使基态能级相对于激发态位置降低,不易发生受主能级间的跃迁.另外,由图4中理论曲线可以看出,在阱宽为 30 Å 的样品中,受主 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 能级的跃迁能量非常接近 GaAs 材料的 LO_2 模式,从而其峰位会被 LO_2 峰所覆盖,导致观测上的困难.

4 结论

从实验和理论计算两个方面,研究了限制在 GaAs/AlAs 多量子阱中的 Be 受主能级间跃迁能量.在低温下测量了一系列 Be 原子 δ 掺杂的 GaAs/AlAs 多量子阱的拉曼光谱与光致发光光谱.采用变分原理与打靶算法,计算了 Be 原子 $1S_{3/2}(\Gamma_6)$ 到 $2S_{3/2}(\Gamma_6)$ 能级的跃迁能量与量子阱宽度的关系,并

与实验数据进行了对比.结果发现,受主跃迁能量随着量子阱宽度的变窄而单调增加,并且拉曼和光致发光实验数据与理论计算符合较好.

References

- [1] Sudradjat F F, Zhang W, Woodward J, *et al.* Far-infrared intersubband photodetectors based on double-step III-nitride quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(24): 1113–1114.
- [2] Huang H B, Zheng W M, Cong W Y, *et al.* Raman and photoluminescence studies of transitions of quantum-confined acceptors [J]. *Phys. Status. Solidi. B*, 2013, **250**(7): 1352–1355.
- [3] Gammon D, Merlin R, Masselink W T, *et al.* Raman spectra of shallow acceptors in quantum-well structures [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(4): 2919–2922.
- [4] Wang Z P, Jiang D S. Raman scattering of $(GaAs)_n$ $(AlAs)_n$ superlattices [J]. *Solid State Commun.* 1988, **65**(7): 661–663.
- [5] Sood A K, Menendez J, Cardona M, *et al.* Interface Vibrational Modes in GaAs-AlAs Superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**(19): 2115–2118.
- [6] Gant T A, Delaney M, Klein M V. Resonant Raman studies of confined LO modes and interface modes in a small-period GaAs/AlAs superlattice [J]. *Phys. Rev. B.*, 1989, **39**(3): 1696–1702.
- [7] Zheng W M, Halsall M P, Harmer P, *et al.* Effect of quantum confinement on shallow acceptor transitions in δ -doped GaAs/AlAs multiple-quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(5): 735–737.
- [8] Dean P J, Cuthbert J D, Thomas D G, *et al.* Two-Electron Transitions in the Luminescence of Excitons Bound to Neutral Donors in Gallium Phosphide [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1967, **18**(4): 122–124.
- [9] Harrison P. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics* [M]. England: John Wiley & Sons Ltd., 2000, 71–83.