

调制光谱的新进展—— 半导体及其超晶格的调制光谱研究

沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室)

摘要——简要阐述调制光谱方法、重点是光调制反射光谱的基本原理。讨论电场调制反射光谱和光调制反射光谱在半导体混晶、离子轰击-激光退火过程和超晶格、量子阱研究方面的应用。现有结果表明,光调制反射光谱方法已经成为研究量子阱中子能级间跃迁过程和检测超晶格微结构等的简便而有效的手段。

一、引言

所谓调制光谱方法,就是在测量光谱的同时,周期性地改变被测样品的实验条件,即施加一个周期性改变的外界微扰参数,这种外界微扰参数可以是电场、磁场、压力、热脉冲、入射光波波长和入射光强等,而实际上测得的量则是光谱相对于这些微扰参数的微商,而不是光谱量本身。这样,与材料光学性质或光学常数相联系,吸收光谱和反射光谱所测量的实质上是材料的介电常数谱 $\epsilon(\omega)$,而调制吸收和调制反射所测量的则是介电常数微商谱。于是在调制光谱图上,平坦的无结构的光谱背景被抑制了,与临界点跃迁对应的弱的精细结构被增强了。以波长调制为例可以最清楚地说明这一点,例如在 M_0 型临界点附近,介电常数虚部可写为

$$\epsilon_2(\omega) = A(\omega - \omega_0)^{1/2} + \text{常数}, \quad (1)$$

因而

$$\frac{d\epsilon_2(\omega)}{d\omega} = \frac{A}{2}(\omega - \omega_0)^{-1/2} + (\omega - \omega_0)^{1/2} \frac{dA}{d\omega} \doteq \frac{A}{2}(\omega - \omega_0)^{-1/2}. \quad (2)$$

写出式(2)的最后一步是考虑到系数 A 通常是 ω 的缓变函数。式(2)表明,如果测量时周期性地改变探测光波长并测量光谱量对波长的微商,在临界点 ω_0 处,调制光谱信号就有奇异点性质。这就使调制光谱方法在判定临界点时的灵敏度和确定其位置时的分辨率显著提高,实验表明灵敏度提高约 2~3 个量级,分辨率提高约 1~2 个量级。图 1 给出用波长调制反射光谱和电调制反射光谱,研究 GaAs 基本吸收限和以上能量区域跃迁过程的结果,及其与

静态反射光谱的比较。由图 1 可见，静态反射谱上与 E_0 、 $E_0 + \Delta_0$ 、 E_1 、 $E_1 + \Delta_1$ 和 E'_0 等跃迁过程相对应的微弱的低灵敏度的或含糊不清的精细结构在调制反射光谱图上变成了极其尖锐的高分辨率光谱信号。

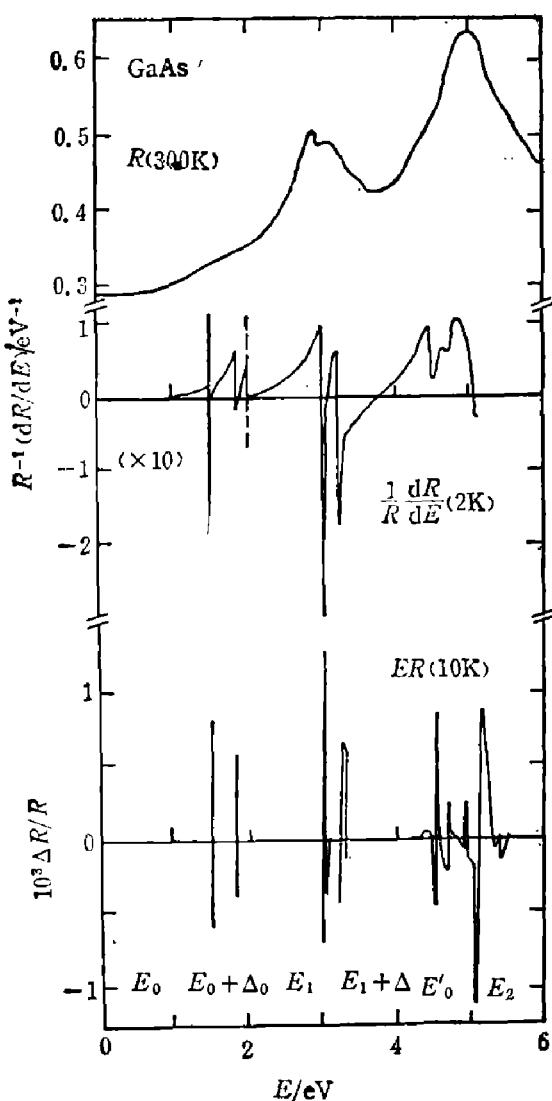


图 1 0~6 eV 光子能量范围内 GaAs 的 3 种反射光谱的比较^[2]

上图：静态反射谱，
中图：能量微商反射比谱，
下图：低场电反射谱

Fig.1 A comparison of three types of spectra from 0 to 6 eV for GaAs.
top: static reflectance R ,
middle: energy-derivative of the reflectance,
bottom: low-field electroreflectance.

因而式(3)右边对时间的积分式中，指数因子 $-i\{\omega_{ee}(\mathbf{k}) - \omega - i\Gamma\}t$ 变为：

$$-i \int_{-t/2}^{t/2} \left\{ \omega_{ee} \left(\mathbf{k} - \frac{e\epsilon t'}{\hbar} \right) - \omega - i\Gamma \right\} dt'$$

展开 $\omega_{ee} \left(\mathbf{k} - \frac{e\epsilon t}{\hbar} \right)$ 并假定电场引起的波矢改变是一小量，因而仅保留到二次项，则可获得

在过去的近 20 年中，调制光谱在研究和阐明半导体能带结构（各种带间跃迁能量、诸临界点在布里渊区中的位置、杂质能级位置等等）中起了极其重要的作用，实验方法本身也获得了广泛的发展^[1~3]。

二、电场调制反射光谱和光调制反射光谱

在各种调制光谱方法中，电场调制反射光谱(ER)和光调制反射光谱(PR)获得了最广泛的发展和应用。因为这两种方法的光谱信号等效于介电函数谱的三级微商，因而具有最高的分辨率和灵敏度，能给出最尖锐的光谱结构，并且实验方法也比较简单。

既然调制电场的存在破坏了电场方向的波矢守恒，我们最好利用时域中的介电函数表达式，将 $\epsilon(E, \Gamma)$ 表达为与时间有关的电流算符的傅里叶变换^[4,5]。如果仅考虑共振项和一支价带到一支导带的跃迁，则

$$\epsilon(E, \Gamma, 0) = \frac{ie^2 \hbar^2}{\pi^2 m^{*2} \epsilon_0 E^2} \int_{BZ} d\mathbf{k} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_{ee}|^2 \times \int_0^\infty e^{-i\{\omega_{ee}(\mathbf{k}) - \omega - i\Gamma\}t} dt, \quad (3)$$

式中 $\hbar\omega = E$ ， $\hbar\omega_{ee}(\mathbf{k}) = E_{ee}(\mathbf{k}) = E_e(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ ， $|\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_{ee}|$ 为动量矩阵元，式(3)左边括号中的“0”表示不存在电场的情况。

在电场 ϵ 作用下，电子被加速，电子波矢随时间改变，有

$$\left. \begin{aligned} \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -e\epsilon, \\ \mathbf{k}(t) &= \mathbf{k}(0) - e\epsilon t / \hbar. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

电场调制下介电函数的下列卷积表达式:

$$\epsilon(E, \Gamma, \epsilon) = \frac{i\hbar^2 e^2}{\pi^2 m^* E^2 \epsilon_0} \int_{BZ} dk |\hat{e} \cdot \mathbf{p}_{ev}|^2 \int_0^\infty -i[\omega_{ev}(k) - \omega - i\Gamma]t \cdot e^{-i\frac{1}{3}\Omega^3 t^3} dt. \quad (5)$$

式(5)中

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{1}{8} e^2 (\epsilon \cdot \nabla_k^2) E_{ev}(k) = \frac{e^2 \hbar^2 \epsilon^2}{8 \mu_s} \quad (6)$$

称为电光能量, 这里 μ_s 是平行电场方向的带间跃迁简约有效质量。弱场近似下, 有

$$e^{-i\frac{1}{3}\Omega^3 t^3} \doteq 1 - i \frac{1}{3} \Omega^3 t^3,$$

于是

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \epsilon(E, \Gamma, \epsilon) - \epsilon(E, \Gamma, 0) \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{3 \pi m^* E^2 \epsilon_0} \int_{BZ} dk |\hat{e} \cdot \mathbf{P}_{ev}|^2 \Omega^3(k) \int_0^\infty t^3 dt e^{-i[\omega_{ev}(k) - \omega - i\Gamma]t}. \end{aligned} \quad (7)$$

注意到时间算符 t 与 $-i \frac{\partial}{\partial \omega}$ 的对应关系及临界点附近能带的抛物近似, 式(7)可简化为

$$\Delta\epsilon(E, \Gamma, \epsilon) = \frac{(\hbar\Omega)^3}{3 E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \epsilon(E, \Gamma)]. \quad (8)$$

可以看到, 电场调制引起的介电函数的改变与未微扰介电函数对能量的三阶微商有关。这就说明了为什么图1所示 GaAs 电调制反射谱有特别尖锐的谱线结构并与 $\hbar\omega$ 轴有两个零交点。此外, 既然 $(\hbar\Omega)^3$ 与电场强度 ϵ 的平方成正比, 就可以预期 $\Delta\epsilon$, 因而实验测量的 ΔR 也与调制电场振幅平方成正比, 这正是实验上判定前述弱场条件的主要依据。

综合上述讨论并考虑介电函数与反射系数间的基本关系式, 我们可以将弱场电调制反射谱表达为^[2]

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\epsilon^2}{E^2} \operatorname{Re} \{ C e^{i\theta} (E - E_g - i\Gamma)^{-n} \}, \quad (9)$$

式中 C 和 θ 分别为振幅和相位因子, n 是一个取决于临界点类型的指数因子。我们常将 $\Delta R/R$ 写为

$$\frac{\Delta R}{R} = \epsilon^2 L(E, \Gamma), \quad (10)$$

式中

$$L(E, \Gamma) = \frac{1}{E^2} \operatorname{Re} \{ C e^{i\theta} (E - E_g - i\Gamma)^{-n} \}. \quad (11)$$

这里 $L(E, \Gamma)$ 称为电调制反射谱的线形函数, 在满足弱场近似条件下, 它只与被测材料本身性质有关, 因而表征着材料本身的有关特性。例如: 它的结构位置标志着临界点跃迁的能量, 线宽标志着弛豫大小, 振幅和相位则与临界点附近联合态密度及介电函数变化状况有关。

光调制情况下介电函数的调制起因于周期性光照射引起的光生电子-空穴对。一般情况下, 光注入电子-空穴对可以通过几种不同的机制影响介电函数: (1) 调制表面或界面势垒层中的内建电场; (2) 光生电子-空穴对对激子互作用的屏蔽; (3) 因能带填充而导致的吸收边的 Burstein-Moss 漂移; (4) 丹倍电动势效应。实验已经表明, 这几种机制都可以在一定的实验和样品条件下存在, 进而成为起支配作用的调制机制。从实验线形也可大致判断起支配作用的调制机制, 在表面势垒电场光致调制效应起主要作用情况下, 调制谱线结构常变得尖锐并且 $\Delta R/R$ 的主峰有正值, 而在其它几种物理机制起支配作用的情况下, 谱线结构变

纯并向高能方向漂移, $\Delta R/R$ 的主峰出现负值。

然而实验已表明, 在大多数情况下, 尤其是弱光调制情况下, 起支配地位的光调制机制是光生电子-空穴对引起的表面或界面势垒层中电场的变化, 包括电场本身和耗尽层厚度的周期性的调制变化。Aspnes^[6]将Ge样品浸在电解液中, 在测量光调制谱的同时在样品上施加一直流偏压并测量光调制反射谱信号强度及线形与直流偏压或表面电场强度的关系, 图2给出他的实验结果。图2表明, 当表面直流电场趋近于零时, 光调制反射光谱信号消失, 从而证明和显示了表面势垒电场光致调制效应是本实验中起支配地位的调制机制。

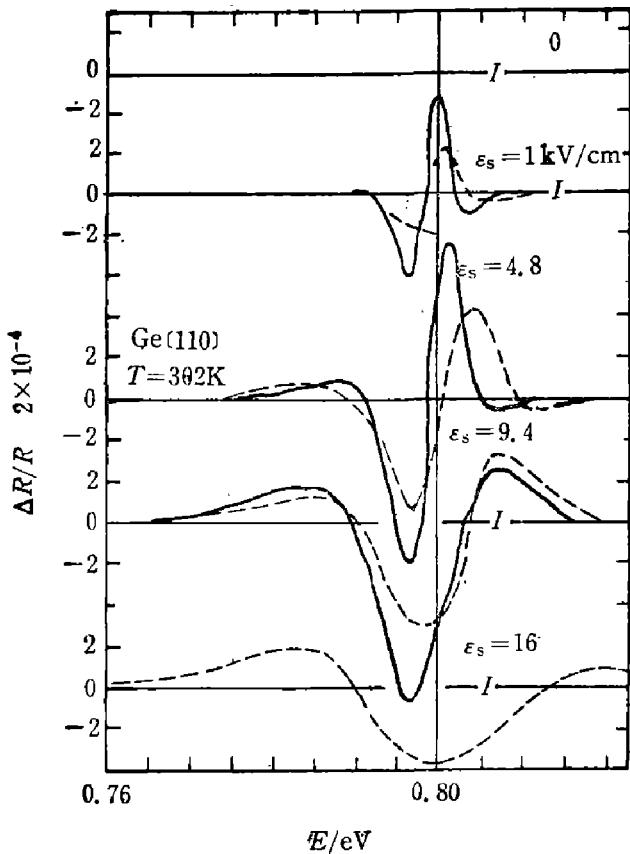


图2 不同表面偏置电场强度 ϵ_s 下 E_0 临界点附近锗的光调制反射谱^[1, 6]

——: 阳极 ($\phi_s < 0$),
---: 阴极 ($\phi_s > 0$)

Fig. 2 Photoreflectance of the E_0 edge of Ge for different values of the bias surface field in the darkness.

这样, 在多数情况下, 光调制谱可以看作是一种非接触式的电调制谱方法, 因而具有更多的优越性。图3是光调制反射谱方法的实验框图。来自激光器或其他单色光源的光子能量 $\hbar\omega \geq E_0$ 的单色光束经斩波器后周期性地照射样品表面, 从而调制样品的介电函数, 来自单色仪的通常十分微弱的单色探测光束在样品表面被调制区域反射后由光电倍增管或其他探测器接收并检测。探测器接收到的信号通常包括正比于样品表面反射比 R 的直流成份和正比于 ΔR 的交流成份。直流成份经伺服电路后控制探测器灵敏度或单色仪输出光强以维持直流信号本身恒定, 交流成份经锁相放大后扫描记录或直接输入计算机, 这样记录仪或

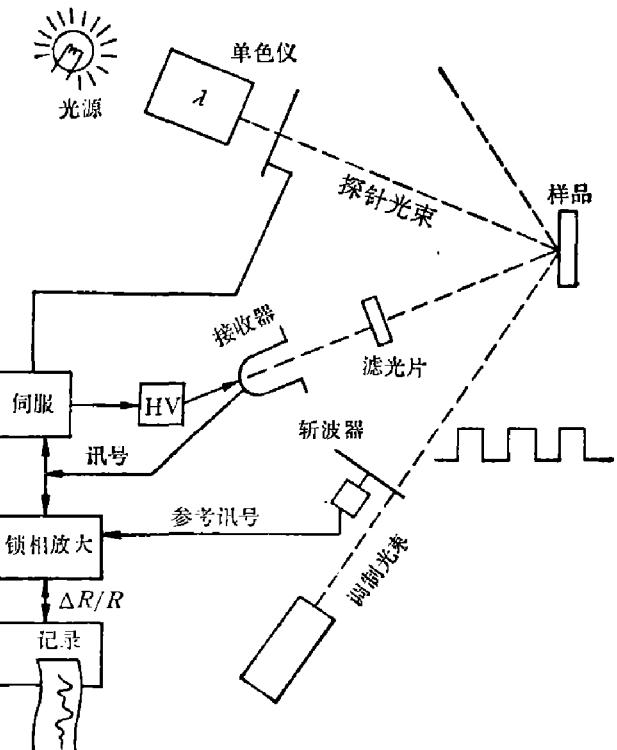


图3 光调制反射谱实验框图

Fig. 3 Block diagram of the photoreflectance experiment.

计算机屏幕上给出的图谱就是作为探测光束光子能量函数的光调制反射谱 $\Delta R/R$ 。

既然调制信号起源于光注入电子-空穴对的效应，不难看到，样品品质（例如注入表面附近电子-空穴对的寿命）对这种方法的灵敏度有重要影响。如果寿命太短，则观察不到光调制反射谱信号，这也是光调制谱方法的主要局限性之一。此外，调制激光束的漫反射、散射或感生荧光也可能达到探测器而引起噪声或虚假信号，这种噪声和虚假信号甚至可能远远超过待测 $\Delta R/R$ 信号。由于调制信号大约与调制光强的三次方根成比例，因而增强调制激光光强并不能改进实验信噪比。因此抑制主要来自调制激光的诸杂散光干扰是光调制谱方法另一个关键的实验技术。为此已经发展了多种实验方法^[7~9]，其中最简单的是利用合适的滤光片截止被研究波段以外（首先是激光波长附近）的信号。

三、用电反射谱研究混晶组份均匀性和 离子轰击-激光退火过程

引言中已经指出，调制光谱可以用来精确测定半导体能带结构，尤其是诸跃迁临界点的能量位置，这种方法正是基于这方面的应用而发明的，由此又外推出其他一系列应用，这就是近几年的进展了。在此仅介绍用电反射谱方法研究混晶组份均匀性和离子轰击-激光退火过程的若干最新结果。

如所周知， $Cd_xHg_{1-x}Te$ 混晶是最重要的红外探测器材料，即使在超晶格和量子阱光电子器件正在迅速开发的今天仍然是这样^[10, 11]。为实现多元探测器列阵，对这种材料的组份均匀性等提出了十分苛刻的工艺要求，以致迄今为止，世界上还没有一个实验室能制备出适合于研制这类探测器面阵的足够均匀的 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 材料。

为研究 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 的组份均匀性，我们需要利用其禁带宽度 E_0 或较高能量跃迁 E_1 与组份 x 的关系^[12]，用调制光谱方法测得样品各点的跃迁能量 E_0 或 E_1 ，即可由 $E_0(x)$ 或 $E_1(x)$ 关系求得被测各点的 x 值，从而给出样品的组份均匀性。其实，既然我们感兴趣的是制成探测器列阵后各探测元的波长响应特性及其均匀性，那么只需了解跃迁能量 E_0 或 E_1 的拓扑分布就足够了，未必需要换算出 x 值及其分布，并进而苛求 x 测量的精度等等。图 4 给出用电反射谱方法研究标称组份 $x=0.2$ 的 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 组份均匀性的一个实验结果^[13]^[14]。样品尺寸为 $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ，图中给出沿表面的等组份线，等组份线的间隔 $\Delta x=0.002$ 。由于 $x=0.2$ 的 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 的 E_0 跃迁位于 $10 \mu\text{m}$ 红外区域，本实验测量的是能量约为 2eV 的 E_1 跃迁，对于 E_1 跃迁的电反射谱测量，若采用合适的光源，光点尺寸可聚焦到 $\phi 100 \mu\text{m}$ 甚至更小，图 4 所示结果的探测光束光点为 $\phi 100 \mu\text{m}$ 。

用电反射谱方法研究 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 能带和组份特性时，一个附带的而又十分重要的发现是根据 $\Delta R/R$ 线形函数的相位特性，可推断出不论是 N 型还是 P 型 $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0.2$) 样品的解理表面总存在一个强 N^+ 层^[15]。这一发现与其他许多复杂实验结果一致，对研究 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 材料的表面结构和表面电子态及表面复合过程等都是十分重要的。

关于 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 的电反射谱的研究还证明，这种材料，尤其是高缺陷密度(10^5 腐蚀坑/ cm^2) 样品，其电反射谱包含有介电函数的一级、二级和三级微商项的贡献。这样，用来拟合实验谱的普适线形函数可写为^[16, 17]

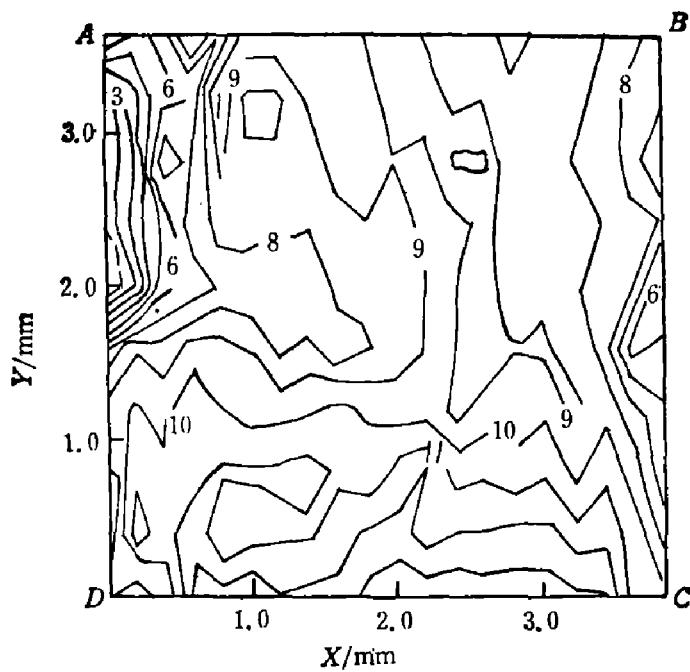


图4 用小光点电反射谱测得的 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.2$) 的等组份线
图(各等组份线间的 x 差值为 0.002^[18])

Fig. 4 Contour map of the variations in composition x of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ sample as measured by electroreflectance (the contours are at intervals of 0.002, $x \approx 0.2$).

$$L(E, \Gamma) = \frac{C_j}{E^2} \left\{ (\hbar\Omega_j)^3 L\left(E, \frac{5}{2}\right) - 4\Delta\sigma L\left(E, \frac{3}{2}\right) - 4\Delta\sigma L\left(E, \frac{3}{2}\right) \right\}, \quad (12)$$

式中

$$L\left(E, \frac{n}{2}\right) = C_\infty \left(\theta_j - \frac{n\Phi_j}{2} \right) [(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2]^{-n/4}, \quad (13)$$

$$\Phi_j = \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\Gamma_j}{E - E_j} \right]. \quad (14)$$

在式(12)中, $(\hbar\Omega_j)^3$ 如式(6)所示, $\Delta\sigma$ 来自调制电场引起的缺陷极化的贡献, ΔE_j 来自非元素型半导体中压电应力效应的贡献。可以看出, 式(12)中的第二项和第三项与介电函数的一级和二级微商项有关。

用调制光谱方法研究半导体的离子轰击-激光退火过程的意义和有效性可以从下面关于硅的例子中看出^[18]。一块<100>取向的抛光单晶硅片, 经 100 keV 和 $10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 通量的轰击后, 表面产生一层厚约 100 nm 的非晶态损伤层。用倍频 Nd:YAG 激光(532 nm)以 15 ns 的脉冲照射退火。该波长处非晶硅层的吸收深度约为 100 nm, 因而与损伤深度匹配。功率密度相继为 $0.1(\times 4)$ 、 $0.13(\times 1)$ 、 $0.13(\times 4)$ 、 $0.25(\times 1)$ 、 $0.25(\times 4)$ 、 $0.50(\times 1)$ 、 $0.55(\times 1)$ 和 $0.75(\times 1) \text{ J/cm}^2$, 括号中的数字表示在该功率密度下的曝光次数。利用 3.4 eV 处 E_1 跃迁电反射谱线的线型变化来跟踪和研究样品结构的变化过程。在这一光子能量范围内, 光在硅中的穿透深度约为 10 nm, 因而获得的信息是有关损伤层中更接近表面部份的。图 5(a)给出样品经 $0.1(\times 4)$ 、 $0.13(\times 1)$ 和 $0.25(\times 1) \text{ J/cm}^2$ 剂量的激光脉冲退火后 2.7~3.9 eV 光谱范围内离子轰击-激光退火硅样品的电反射谱, 其线型函数的主要结构分别记为 A、B 和 C, 可见其一般特征与单晶硅相似, 只是线宽要宽得多。图 5(a)表明, 在剂量为 $0.1(\times 4) \sim 0.13(\times 1) \text{ J/cm}^2$ 之间, 线宽有显著下降, 尽管经过 $0.25(\times 1) \text{ J/cm}^2$ 剂量退火,

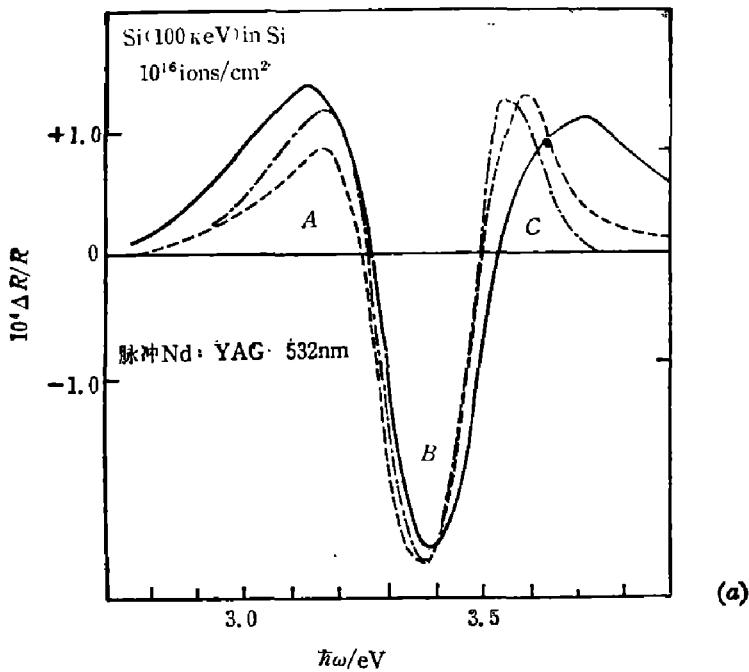
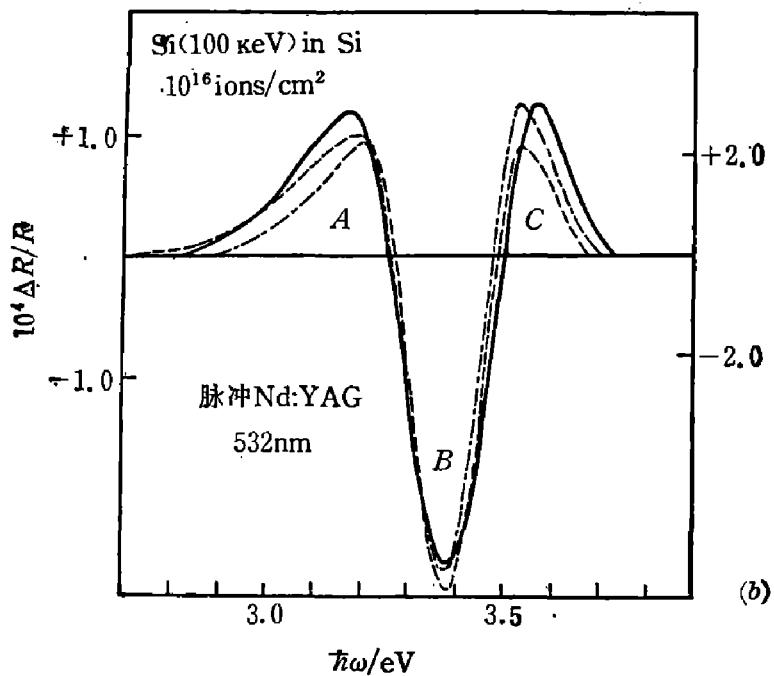


图 5 经 100 keV 和 10^{16} ions/cm² 通量的离子轰击和不同剂量激光退火后硅的电反射谱^[18]

(a): 激光功率密度分别为 0.1($\times 4$)、0.13($\times 1$) 和 0.25($\times 1$) J/cm²;
 ——: 0.1($\times 4$) J/cm², - - - : 0.13($\times 1$) J/cm²,
 - · - : 0.25($\times 1$) J/cm²

Fig. 5 Electroreflectance spectra of ion-bombarded (with a flux of 10^{16} ions/cm² and 100 keV) and laser-annealed (with different laser power densities) silicon.

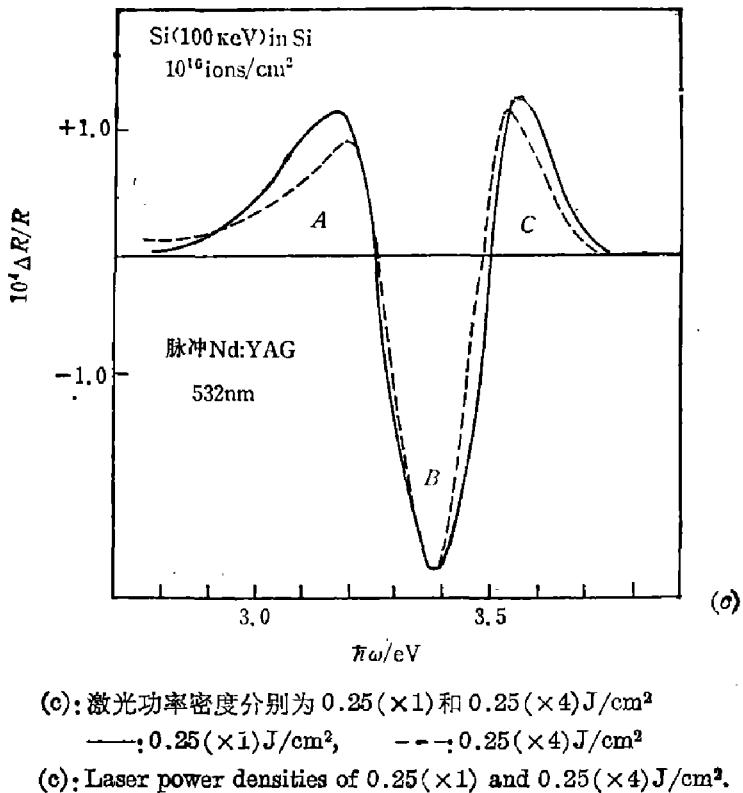
(a): Laser power densities of 0.1($\times 4$), 0.13($\times 1$) and 0.25($\times 1$) J/cm².



(b): 激光功率密度分别为 0.25($\times 1$)、0.55($\times 1$) 和 0.75($\times 1$) J/cm²
 ——: 0.25($\times 1$) J/cm², - - - : 0.55($\times 1$) J/cm²,
 - · - : 0.75($\times 1$) J/cm²

(b): Laser power densities of 0.25($\times 1$), 0.55($\times 1$) and 0.75($\times 1$) J/cm².

线宽还继续下降, 但这种下降就不明显得多了, 从而表明在 0.1($\times 4$) 和 0.13($\times 1$) J/cm² 之间有一阈值剂量。此外我们还可注意到, 上述剂量变化过程中, C 特征的线型锐化比 A 特征



明显得多。比较经过 $0.13(\times 1)$ 和 $0.25(\times 1) \text{J/cm}^2$ 剂量退火后的谱线形状可见, 进一步增大退火剂量后线型的演化仍主要来自 C 特征的贡献。

图 5(b)给出经 $0.25(\times 1)$ 、 $0.55(\times 1)$ 和 $0.75(\times 1) \text{J/cm}^2$ 剂量退火后样品的电反射谱。可见随着退火激光功率密度的继续增大(直至 0.75J/cm^2), 谱线仍在锐化, 并且, 当剂量在 $0.25\sim 0.55 \text{J/cm}^2$ 之间时, A 特征与 C 特征均改变位置。而在 $0.55\sim 0.75 \text{J/cm}^2$ 之间, 线形锐化基本上是由于 A 特征的移动, B 特征则保持不变。图 5(c)给出经 $0.25(\times 1)$ 和 $0.25(\times 4) \text{J/cm}^2$ 剂量退火后的电反射谱, 它表明在同一功率密度下重复曝光也可导致线形的某些锐化。

这一线型锐化的过程是包含着确切的物理内容的, 它给了我们一个重要的启示。我们知道, 硅的 E_1 跃迁主要包括布里渊区中两部分的贡献; 一部分是 $\langle 111 \rangle$ 方向及等价的 \wedge 方向的跃迁; 另一部分是布里渊区域中广延的其他区域, 包括 Δ 方向的跃迁。前者给出 B 、 C 特征, 并和短程的四面体键作用相关联, 而后者给出 A 结构, 并与较长程的互作用相联系。

既然在 $0.1(\times 4)$ 、 $0.13(\times 1)$ 和 $0.25(\times 1) \text{J/cm}^2$ 剂量退火过程中特征 C 比特征 A 更快锐化, 这就表明这一阶段的退火过程首先是使短程四面体键型的互作用有序化。在 $0.55(\times 1)\sim 0.75(\times 1) \text{J/cm}^2$ 剂量退火过程中, 短程有序已不受影响(特征 C 已稳定), 而长程有序化过程仍在发展(特征 A 继续漂移或变锐)。这样我们可看出, 线型演化的详细过程提供了退火过程如何影响晶化过程包括短程和长程有序化的重要信息。

四、超晶格和量子阱的光调制谱研究

近年来调制光谱研究最重要的进展, 或者说导致这一领域和技术复苏并进一步发展的标志, 是它已成功地用于超晶格和量子阱中子能级间的跃迁过程的研究和半导体微结构的

测定。

尽管超晶格和量子阱的研究已有 10 多年的历史并且已经成为当今半导体和固体物理学中最前沿的领域之一，而用调制光谱方法研究半导体能带结构也早已显示其卓越效果，但把两者结合起来，用调制光谱方法研究超晶格和量子阱似有不少困难。用传统的电反射谱方法(主要是电解液电反射谱方法)时不易找到真正稳定的、合适的电解液，从而影响实验的可靠性，并且某些尝试结果确也不那么令人鼓舞^[19,20]。光调制谱方法的灵敏度通常要比电调制方法低一个数量级^[9]，似乎也不能预言这种方法会有良好的前景。尽管如此，在 1985 年初，Glembocki 等人^[21]仍用光调制反射谱的方法研究了 $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x=0.24$) 量子阱的带间跃迁，出人意料地发现子带跃迁的光调制谱信号并不象人们预料的那么微弱，甚至在室温情况下也观察到 n 高达 9 的导带和价带子带间跃迁。他们的结果如图 6 所示，看来这是由于超晶格结构的内建势场和高载流子迁移率的缘故，使得光调制谱信号比按体材料预料的值要大得多，并且更尖锐。图 6 上部给出光子能量在 1.4 eV 到 ~ 1.7 eV 范围内非掺杂 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 单异质结的光调制反射谱，由于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层较薄，探测光和调制光可以穿透该层，因而图中可以看到分别对应于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ E_0 跃迁(高能谱线)和 GaAs E_0 跃迁(低能谱线)的光谱结构。这一结果还表明光调制反射光谱的线形函数和电调制谱相似。图 6 下部是具有不同周期的 $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 多量子阱样品的光调制反射谱，势阱宽度分别标在谱图上方。每一谱图除 1.418 eV 附近来自 GaAs 过渡层的和 1.70 eV 附近来自 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 势垒层的较弱的 E_0 跃迁谱线结构外，在不到 0.3 eV 的能量范围内，还有众多的谱线结构。可以用最简单的有限方势阱模型或较复杂的包络波函数模型^[22,23]估计所涉及的量子阱的子带结构及能量位置，这样就可以判定，上述能量范围内的谱线结构都可归因于从量子阱中价带子能级到导带子能级的带间跃迁，如图中箭头所标示。图 6 中 h_n 表示价带第 n 重空穴子带到导带第 n 电子子带的跃迁， l_n 表示价带第 n 轻空穴子带到导带第 n 电子子带的跃迁。我们看到，即使在室温实验条件下，量子阱周期较薄($L_2=15$ nm)时，仍可分辨出来自轻重空穴的不同的跃迁。由于跃迁矩阵元的作用，重空穴跃迁较轻空穴跃迁强三倍左右。在多量子阱周期较厚($L_2=46$ nm)的情况下，则可以观察到 n 高达 9 的子带间跃迁。比较这一最初的实验结果和光荧光激发谱^[24]以及新近发展较快的光电流谱方法^[25]，我们不难看出，光调制反射谱用简单的实验方法和最普通的实验条件(室温)，其测量效果与用上述两种方法在低温下测量所得到的结果相似，甚至更好。Glembocki 的结果发表后不到两年的时间内，量子阱和超晶格调制光谱的研究迅速展开，显示了这种光谱方法的巨大潜力和可能性。

图 7 中虚线给出室温下周期为 10 nm(势阱层)/15 nm(势垒层)的 $\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$ 多量子阱样品的光调制反射谱。图中 1.418 eV 处注为 E_{01} 的光谱结构来自 GaAs 过渡层的 E_0 跃迁，这一能量以上的光谱结构都由量子阱中子带间的带间跃迁或其他有关跃迁过程引起^[26,27]。既然这一多量子阱样品势垒层达 15 nm，可以认为势阱间的互作用是弱的，不难用简单的有限势阱模型或其他合适的理论模型^[28,29]估计量子阱中诸子能级的能量位置。这样我们可以将能量 1.449、1.463、1.534 和 1.587 eV 附近的光谱结构归因于第一、第二重空穴和轻空穴子带到第一、第二电子子带的跃迁，在图 7 中分别用箭头和 h_1 、 l_1 、 h_2 和 l_2 表示这些跃迁。我们已经指出，在多数情况下量子阱子带间的带间跃迁光调制反射谱线型可以用 Aspnes 的三级微商线型函数(TDF)描述，这样在光调制反射谱具有多个光谱结构情况下，

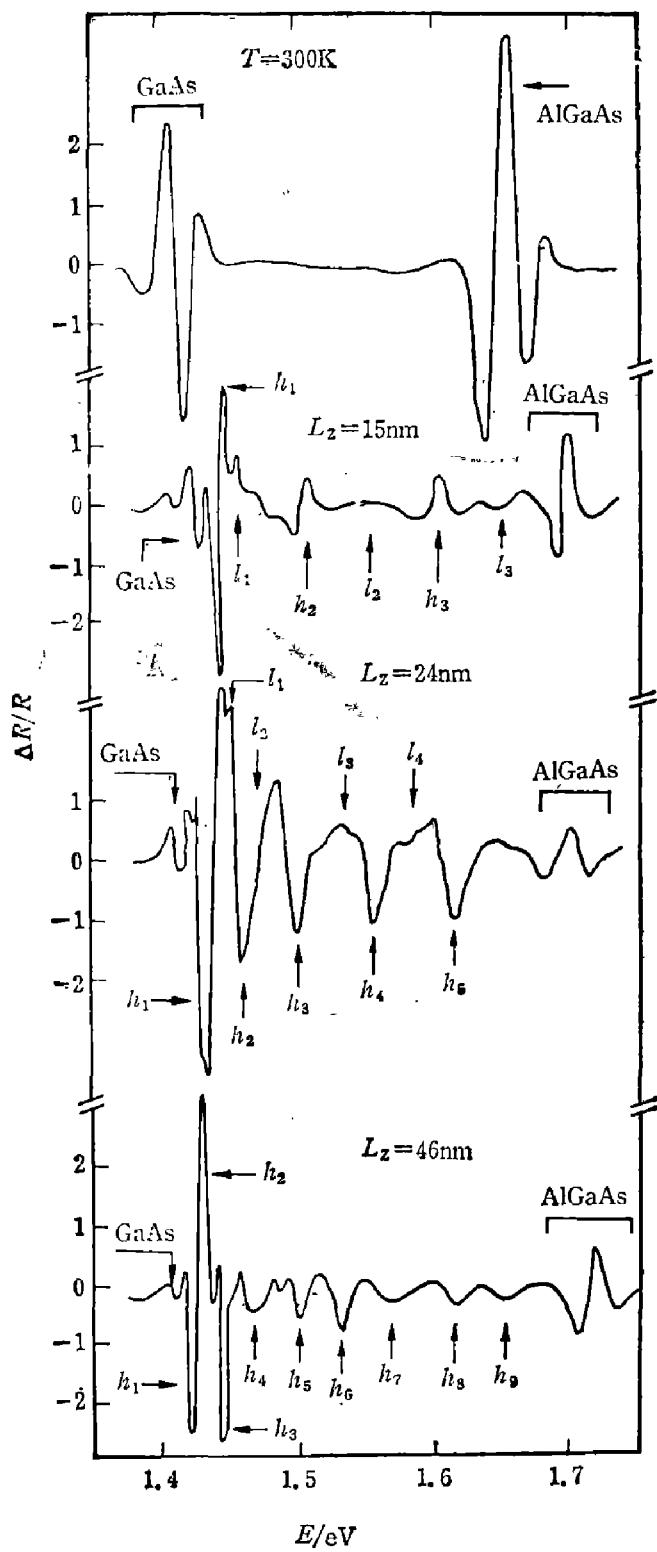


图 6 非掺杂 GaAs/GaAlAs 单异质结(上图)和几种不同周期的 GaAs/GaAlAs 多量子阱(中图及下图)的室温光调制反射谱^[21]

Fig. 6 Room temperature photoreflectance spectra for undoped GaAs/GaAlAs heterojunction (upper part) and several GaAs/GaAlAs multi quantum wells with different periods (middle and lower parts).

可以用公式

$$\frac{\Delta R}{R} = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{j=1}^p C_j e^{i\theta_j} (\hbar\omega - E_j - i\Gamma_j)^{-m_j} \right\} \quad (15)$$

来拟合实验曲线。令如上估计给出的跃迁能量 E_j 和取决于临界点类型的指数因子 m_j 为固

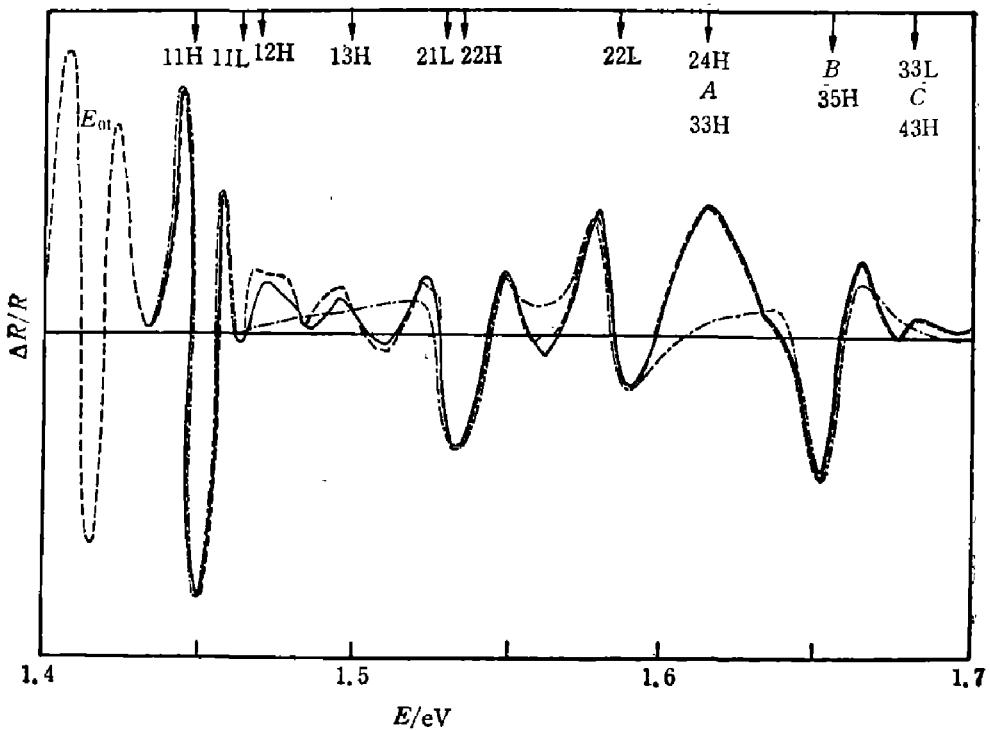


图 7 用光调制反射谱观察到的 GaAs/GaAlAs(10/15nm) 多量子阱的带间禁戒跃迁 12H、13H、21L、24H、35H 和 43H^[40]

----实验结果，---不考虑禁戒跃迁时的拟合曲线，——考虑禁戒跃迁时的拟合曲线

Fig. 7 Interband forbidden transitions 12H, 13H, 21L, 24H, 35H and 43H of GaAs/GaAlAs(10/15 nm) multi quantum wells observed by photoreflectance.

定参数, 调节振幅、相位和弛豫参数, 用公式(15)进行最小二乘方拟合, 获得的最佳结果如图 7 中点划线所示。与实验结果比较表明, 在 h_1, l_1 等较强结构附近, 符合良好。这说明上述关于子带位置及带间跃迁能量的估计是正确的, 线形函数的选择也是符合实际的, 但它忽略了颇多较弱的光谱结构。为了更好地符合实验结果, 我们至少必须在图上标有箭头和 12H、13H、21L、24H 等处引入新的跃迁振子, 这样拟合的结果如图 7 中实线所示, 可以看到, 符合要完美得多。尽管这种拟合计算有时不是唯一的, 但结合物理过程及其他实验结果的分析有助于判定拟合的合理性。仔细研究证明, 以箭头和字码 12H、13H、21L 等标明的跃迁振子是对应于量子阱中子带间原来禁戒的子带间跃迁。例如: 12H 表示从第二重空穴子带到第一电子子带的跃迁; 21L 表示从第一轻空穴子带到第二电子子带的跃迁。在简单理论中, 由于波函数对称性的要求, 关于子带量子数的跃迁选择定则为 $\Delta n=0$ 。但若考虑到布里渊小区中原点以外, 尤其是 x, y 方向广延区域中子带间、特别是价带子带间的耦合和杂化, n 量子数不同的子带间跃迁的禁戒松弛了, 从而导致光调制反射谱上实验观察到的那些禁戒跃迁。近来, 这种禁戒跃迁也已在低温光荧光激发谱和光电流谱中被观察到^[25, 29]。

上述例子是势垒层较厚(15 nm)因而可以忽略相邻势阱间互作用的近孤立势阱的情况。如果超晶格的势垒层很薄, 并且层数足够多, 那么量子阱中的子能级即使在布里渊小区的 k_z 方向也将存在色散, 如同 k_x, k_y 方向或半导体体材料的 $E(\mathbf{k})$ 关系那样。这样子带带间跃迁的联合态密度将在 $k_z=0$ 和 $2\pi/L_z$ 处有奇点, 从而对同一子带间跃迁过程, 如第一重空穴子带到第一电子子带的跃迁过程, 预期会观察到与这两个态密度奇点对应的吸收峰值或光谱结构。图 8 给出一个势阱宽度为 8 nm、势垒宽度为 2 nm 的 GaAs/Ga_{0.76}Al_{0.24}As 超晶格样

品的光调制反射谱及其随温度的变化。图 9 给出第一子带跃迁区域 h_1 、 l_1 跃迁的二维联合态密度计算曲线。比较图 8 和图 9 的结果，我们倾向于将 77 K 时观察到的 h_1 、 l_1 区域的 4 个主要的光调制反射谱结构归因为与布里渊小区原点及 $k_z=2\pi/L_z$ 处子带带间跃迁联合态密度奇点相对应的激子跃迁过程。

除了象 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 那样由不同组份的薄层交替组成的超晶格外，还可以用周期性调制掺杂的方法构成所谓 NIPI 结构的调制掺杂超晶格^[30~32]，例如由交替重掺杂 N 型 GaAs 层和 P 型 GaAs 层构成的、或者在 N 型和 P 型层间再插入本征层 (*i*) 构成的超晶格，如图 10 所示意。这样 N 型层中的施主杂质电子被 P 型层中的受主杂质俘获，而这些电离杂质又在实空间形成周期性的空间电荷势。这一周期性的空间电荷势调制着半导体的能带，使得 N 型层成为电子的势阱，而 P 型层则成为空穴的势阱。这种调制掺杂的设想，在超晶格发展之初就提出来了，但对这种结构中是否存在量子化的子带问题，一直存在争议，长期缺乏必要的实验证据。直到 1983 年，才利用技术上颇为复杂的共振自旋反转喇曼散射在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 周期掺杂超晶格中观察到量子化的子带结构。

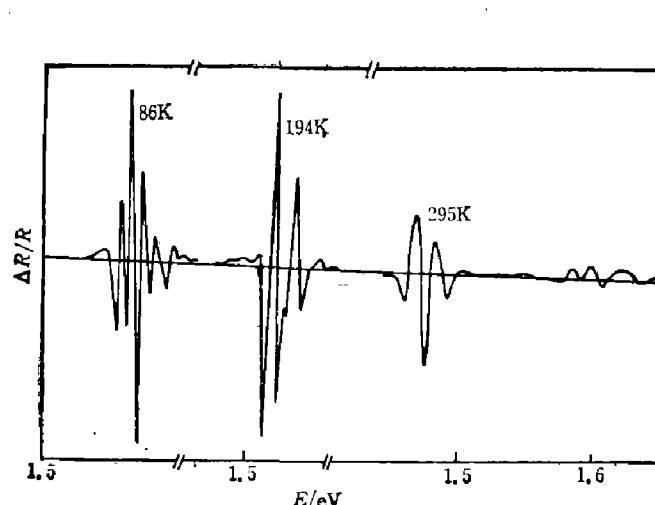


图 8 不同温度下阱宽 8 nm、势垒厚 2 nm 的 GaAs/GaAlAs 超晶格的光调制反射谱
Fig. 8 Photoreflectance spectra for a GaAs/GaAlAs superlattice sample with well width 8 nm and barrier thickness 2 nm under different temperatures.

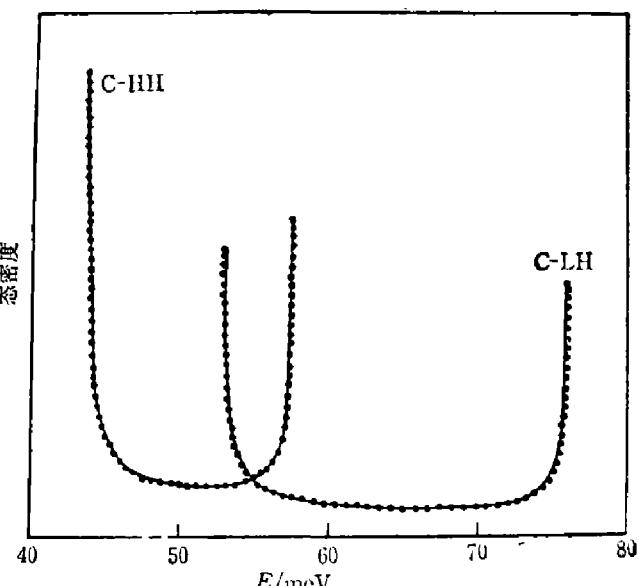


图 9 第一子带间跃迁区域附近 GaAs/GaAlAs (8nm/2 nm) 量子阱带间跃迁二维联合态密度计算曲线

Fig.9 The calculated two-dimensional joint density of states for GaAs/GaAlAs(8nm/2 nm) multi quantum well in the transition region of first subbands.

用光调制反射谱方法可以很方便地观察到与量子化子带有关的跃迁过程。图 11 给出 80 K 时周期为 20 nm 的 N-InP/P-InP 调制掺杂超晶格的光调制反射谱^[33]。图 12 给出室温下周期为 23.3 nm 的 N-GaAs/P-GaAs 调制掺杂超晶格的光调制反射谱^[34,35]。液氮温度下 InP 的禁带宽度约为 1.39 eV，图 11 表明在这一能量以上，InP 掺杂超晶格的光调制反射谱存在诸多结构，包括较强的峰及弱的精细结构。这些结构显然不能归因为 Franz-Keldysh 振荡，而必须和量子子带间跃迁联系起来。室温情况下 GaAs 的直接带宽 E_0 约为

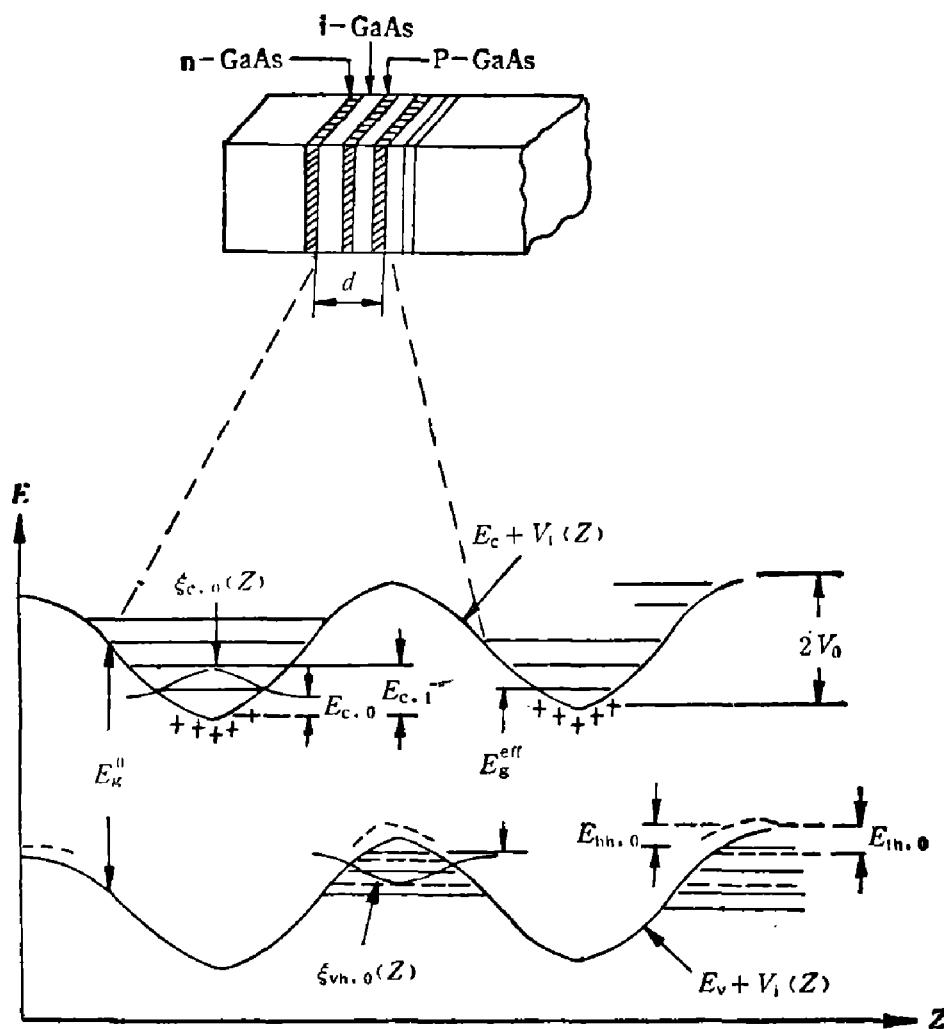


图 10 GaAs 调制掺杂超晶格及生长方向电子能量状态示意图

Fig. 10 Schematic diagram of GaAs modulated doping superlattice(NIPI structures) and its band profiles in real space.

1.42 eV, 图 12 表明高于和低于这一能量范围时, GaAs 掺杂超晶格的光调制反射谱均有若干结构, 低温下, 这种结构变得更加明显和向高能方向漂移, 但外形无明显变化。用 Aspnes 的唯象理论^[23]拟合图 12 的实验结果, 可以判定或分辨出 7 个结构, 我们分别标定为 A、B、C、D、E、F、G, 其中 A、B 和 C 位于能量 E_0 以下, D、E、F、G 则在能量 E_0 以上。这样拟合计算的结果详细列于表 1, 表中分别给出了按一级微商和三级微商理论拟合的结果。

在 InP 掺杂超晶格情况下, 由于空穴有效质量远大于电子, 量子阱中价带能级的分裂比导带要小一个数量级, 因而可以忽略价带的量子化子带结构。这样实验观察到的是从价带顶到诸导带电子子带间的跃迁, 图 11 中标示 $n=1, 3\dots$ 的跃迁是到波函数具有偶宇称的导带子带的允许跃迁, 因而具有较大的谱线强度。 $n=2, 4\dots$ 则是到波函数应该是奇宇称的导带子带的禁戒跃迁, 其线强也较弱。此外, 由图 11 还可观察到从分裂价带到诸导带子带的跃迁过程。

对 GaAs 掺杂超晶格, 我们必须同时考虑价带和导带的量子化子能级, 实空间的直接跃迁和间接跃迁。该样品 N 型层和 P 型层的标称浓度分别为 $n=7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $p=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 由此形成的空间电荷势阱深约 85 meV, 用二带紧束缚近似模型可相当精确地计算这一空间电荷势阱中量子化能级的位置和带间跃迁强度^[35,36]。表 1 给出计算得到的强度最强

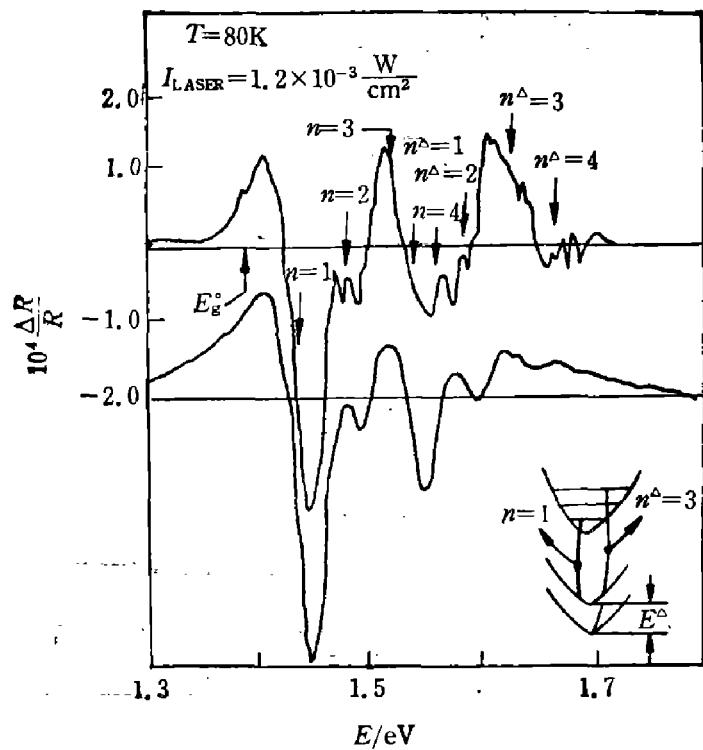


图 11 InP 摊杂超晶格的弱场低温(80 K)光调制反射谱(E_g^0 为 InP 体材料的禁带宽度, n 和 $n^Δ$ 分别为从价带和分裂价带到导带子带的跃迁, 右下部曲线为计算谱)^[33]

Fig. 11 Low temperature(80K) photoreflectance spectra at low modulation intensity in an InP doping superlattice (E_g^0 denotes the band gap of bulk InP, indices n and $n^Δ$ refer to transitions from, respectively, the valence band and the split-off valence band to the subband levels in the conduction band, the lower trace is a calculated spectrum)^[33].

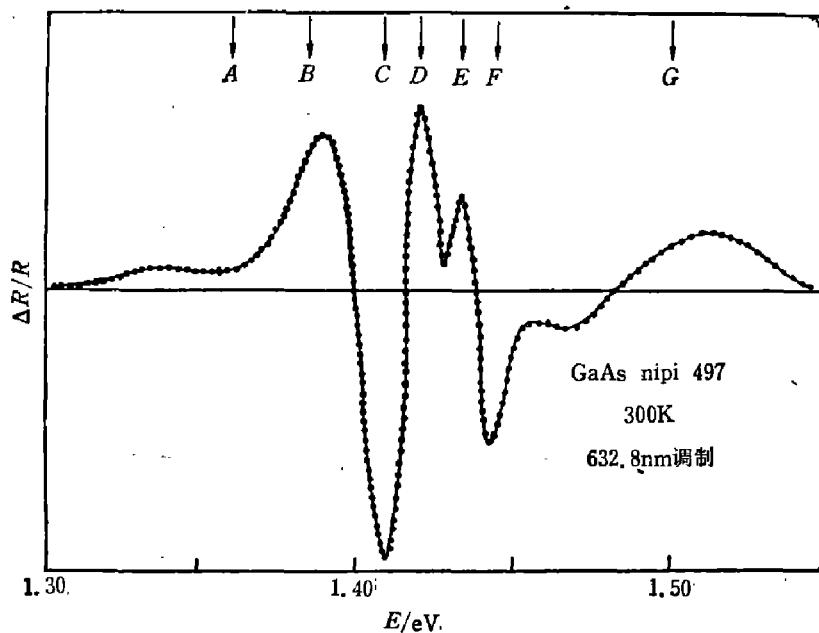


图 12 周期为 46.6 nm 的 GaAs 摊杂超晶格的光调制反射谱(点线为实验结果, 实线为按 Aspnes 理论拟合的结果^[34, 35])

Fig. 12 Photoreflectance for a GaAs NPI superlattice sample with a period of 46.6nm (dotted line—experimental results, solid line—fitted curve according to Aspnes theory).

表1 用拟合程序从光调制反射谱求得的GaAs调制掺杂超晶格样品的诸光谱结构的能量位置和线宽参数,以及理论计算确定的相应跃迁过程和能量位置

Table 1 The energy positions and line width parameters of PR structures for an N-GaAs/P-GaAs modulated doping superlattice sample obtained from fitting to experimental PR spectra. And the corresponding transitions and energy positions calculated from theory.

光谱结构	实验结果		理论计算结果	
	能量位置(eV)	线宽参数 Γ (meV)	对应跃迁过程	能量位置(eV)
A	1.360	21	13H(0)	1.369
B	1.385	20	22H(0)	1.381
	1.408	12	16H(π)	1.408
C			24H(0)	1.408
D	1.420	6	17H(0)	1.417
			25H(π)	1.421
E	1.434	4	26H(0)	1.433
F	1.444	5	35H(0)	1.445
G	1.500	20	55H(π)	1.491

的一些跃迁过程及能量位置,表中 nmH 表示从第 m 重空穴子带到第 n 导带子带的跃迁,括号中的“0”和“ π ”分别表示这种跃迁主要发生在布里渊小区原点附近(0)或边界附近(π)。计算表明,由于跃迁矩阵元和态密度的作用,来自轻空穴的跃迁大致可忽略。图12和表1表明,在GaAs掺杂超晶格情况下不仅能观察到能量大于 E_0 的子带间跃迁,而且能观察到能量小于 E_0 的子带间跃迁。由于掺杂超晶格中电子势阱和空穴势阱在空间上是分开的,因而不是显然属于实空间间接的跃迁过程。

光调制谱方法还可作为检测超晶格微结构(势垒高度分布、量子阱结构品质、层厚及均匀性、超晶格生长方向的微结构等)简单而有效的手段。例如,如果超晶格各层的厚度不相等,那么线形函数及线宽就会有较大畸变;如果沿 x 、 y 表面方向超晶格结构层厚不均匀,那么样品各点测得的光调制谱结构就会有相对位移,由此不难估计有关超晶格微结构的品质。图13的结果^[39,38]显示了光调制谱方法用于这一目的可能达到的极高的灵敏度和分辨率,以及线型函数分析的重要性。图中点线给出的是1.50~1.70 eV 能量范围内、标称超晶格阱宽约为21.5 nm左右的GaAs/Ga_{0.76}Al_{0.24}As多量子阱样品的室温光调制反射谱的实验结果。从低能到高能方向的5个光谱结构分别是量子阱中 h_3 , l_3 , h_4 , l_4 和 h_5 子带带间跃迁。可以用公式(15)拟合图13的实验结果,并由此获得上述诸子带间跃迁的能量 E_i 和其他有关参数 Γ_i , θ_i 和 C_i 。采用合适的理论模型^[23],并取 $m_e^*=0.0665$, $m_{lh}^*=0.094$, $m_{hh}^*=0.34$, 势阱与势垒能量差在导带价带间的分配参数 $Q=0.7$, 计算量子阱诸子能级位置及有关跃迁能量。这一理论计算与实验结果的比较表明,如果认为量子阱的宽度 $w=21.4$ nm, 则理论估算的跃迁能量与实验符合最佳,如图13中实线所示。如果我们假定量子阱的宽度不是21.4 nm,而是21.2 nm或21.6 nm,即与上述拟合值相差约一个原子层厚度,按这样的阱宽估计跃迁能量后,利用公式(15)并保持 Γ_i , θ_i , C_i 等参数不变,重现光调制反射谱的结果如图13中虚线(21.2 nm)和点划线(21.6 nm)所示。可见在量子阱厚度改变一个原子层的情况下,使光调制谱向高能方向或低能方向漂移约3 meV,因而很清楚地被检测出来。应该指出,尽

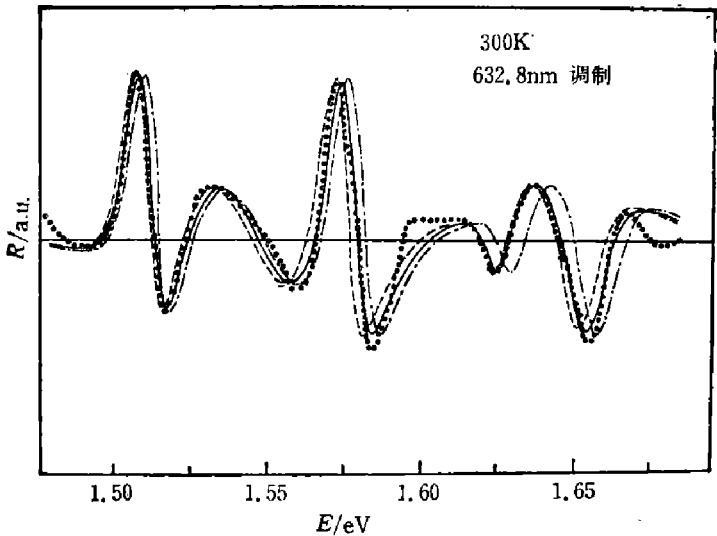


图 13 阶宽为 21.4 nm 的 GaAs/GaAlAs 超晶格的光调制反射谱和拟合曲线，拟合曲线给出阶宽参数改变 0.2 nm 时曲线的漂移^[37, 38]

Fig. 13 Photoreflectance spectrum and its fit curve for a GaAs/GaAlAs superlattice sample with well width of 21.4 nm, the fit curve shows the curve shifts caused by a 0.2 nm change of the width parameter.

管跃迁能量与阶宽 w 的理论关系在某种程度上取决于模型和计算参数的选择，但跃迁能量 E_i 的变化则基本上与模型及参数选择无关。

上面的讨论主要涉及到 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 组份超晶格和 GaAs 掺杂超晶格，事实上在所谓第二类超晶格（如 In_{1-x}Ga_xAs/GaSb_{1-y}As_y）和因晶格失配而存在内应力的超晶格体系（如 GeSi/Si）的研究中，调制光谱方法同样会起重要作用^[20, 39]。

五、结语

调制光谱是研究半导体能带结构的简单而有效的方法，在六十年代和七十年代初曾经是十分活跃的领域并取得了重要结果，随后则较为沉寂。近年来又复苏并得到进一步发展，技术更趋完善，显示出在超晶格、量子阱研究和检测方面的重要作用。对这种方法给予应有的适当的重视看来是必要的。

参考文献

- [1] Cardona M., *Solid State Phys.*, Suppl. 11, Ed. by Seitz et al., Academic Press, NY, 1969.
- [2] Aspnes D. E., in *Handbook on Semiconductors*, Ed. by T. S. Moss, North Holland, NY, 1980, Vol. 2, P. 109.
- [3] Seraphin B. O., *Optical Properties of Solids*, Ed. by Abeles, North Holland, Amsterdam, 1972, P. 163.
- [4] Enderlein R. and Keiper R., *Phys. Status Solidi*, **23** (1967), 127.
- [5] Enderlein R., *Phys. Status Solidi*, **20** (1967), 295.
- [6] Aspnes D. E., *Solid State Commun.*, *Phys. Rev.*, **B5**
- [7] Cerdeira F. and Cardona M., *Solid State Commun.*, **7** (1969), 897.
- [8] Shay J. L. and Nahory R. E., *Solid State Commun.*, **7** (1969), 945.
- [9] Cardona M., in *Festkörper Probleme X*, Ed. by Q. Madelung, 1970, p. 125.
- [10] Arch D. K., Staudenmann J. L. and Faurie J. P., *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986), 1588.
- [11] Shen S. C. to be published
- [12] Moritani A. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **34** (1973), 79.
- [13] Pollak F. H. et al., *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 4216.

- [14] Brown R. L. et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2950.
- [15] Pollak F. H., *Private communication.*
- [16] Raccah P. M. et al., *Phys Rev. Letts.*, **53**(1984), 1958.
- [17] Raccah P. M. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 138.
- [18] Pollak F. H., Tsu. R and Mendez E. E., in *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, to be published.
- [19] Mendez E. E. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 1230.
- [20] Mendez E. E. et al., *J. Phys Soc. Japan*, **49**(1980), Suppl A, 1009.
- [21] Glembotzki O. J. et al., *Appl. Phys. Letts.*, **48**(1985), 970; *Proceedings of SPIE*, Vol 524(1986).
- [22] Esaki L., *Proceeding of the 17th International Conf. on the Physics of Semiconductors*, Springer Verlag NY, 1985, P. 473.
- [23] Bastard G., *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 5693; *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 7584; *Superlattices and Microstructures* **7** (1985), 265.
- [24] Pollak F. H., *Private Communication.*
- [25] Yamanaka K. et al., *Int Conf on Modulated Semiconductor Structures*, Kyoto, Japan, 1985, P. 146.
- [26] Shen H. et al., *18th international Conf. on the Physics of Semiconductors*, 1986, p. 162.
- [27] Shen H. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 1261.
- [28] M. Altarelli, in *Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Phys*, Ed. by G. Landwehr, 1982, P. 174; Ekenberg U. and Altarelli M., *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 3712.
- [29] Miller R. C. et al. *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 8452.
- [30] Döhler G. H., *Phys. Status Solidi*, **B52**(1972), 79; **B52**(1972), 533.
- [31] Ruden P. and Döhler. G. H., *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3538.
- [32] Döhler G. H., *Superlattices and Microstructures*, **1**(1985), 279.
- [33] Gal M. et al., *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 4410.
- [34] Shen X. C. et al., *Bulletin of Am. Phys. Soc.*, **31**(1986), 250.
- [35] Shen X. C. et al., *Second International Conf. on Superlattice Microstructure and Microdevice*, Goteberg, 1986. P. 513.
- [36] Schulman J. N., in *Proc of the Symposium on Layerd Structures and Epitaxy*, 1985, Vol. 56 of *Materials Rev. Soc. Sympo. Proc.*
- [37] Parayanthal P. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1261;1572.
- [38] Parayanthal P. et al., *Bulletin of Am. Phys. Soc.*, **31**(1986), 250..
- [39] Pearsall T. P. et al., to be published in *Phys. Rev.*
- [40] Shen H., P. Parayanthal et al., *18th International Conf. on Phys. of Semiconductors*, 1976. Stockholm, P. 651.

PROGRESS IN MODULATION SPECTROSCOPY— MODULATION SPECTROSCOPY STUDY FOR SEMICONDUCTORS AND THEIR SUPERLATTICES

SHEN XUECHU (S. O. SHEN)

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The physical basis for the modulation spectroscopy, especially for the photoreflectance modulation spectroscopy is illustrated. Their applications in the investigation and characterization of the semiconductor mixed crystals and superlattices, ion-bombarding-laser annealing processes, superlattices and quantum wells of semiconductors are discussed. It has been demonstrated that the photo-modulation spectroscopy has become one of the most powerful and simplest tools for the investigation of the inter-subband transitions in the quantum well and the characterization of the microstructures of the semiconductor superlattices.