

电场调制反射光谱及其在固体研究中的应用

王若楨

(北京师范大学物理系)

赵明山

(山东曲阜师范大学)

电场调制反射光谱(简称electroreflectance或ER)是进行半导体能带结构研究和材料鉴定的重要手段。1964年, Seraphin^[1]首次观测到与Ge的基本吸收边 E_0 有关的ER谱结构。七十年代初, ER谱已成为研究半导体材料性质的有效手段。七十年代后期, 随着近代光谱技术的蓬勃发展和各种大型谱仪的出现, ER谱曾一度出现了停滞的状况。高近两年的研究发现, 调制光谱方法在研究半导体超晶格和量子阱中的电子能态方面可以发挥重要作用。人们利用这种方法已经观察到量子数高达9的高子能级间的跃迁, $\Delta n \approx 0$ 的禁戒跃迁, 激子态的跃迁, 子带的色散和超晶格的微结构等。因此, 调制光谱又引起人们的极大重视。

ER谱是给样品施加一周期性变化的调制电场, 测量调制影响产生的反射率 $R(\omega)$ 的相对变化 $\Delta R/R$, 来获得半导体能带结构的信息。与普通反射光谱相比, ER谱的优点是: 由于反射率 $R(\omega)$ 的绝对测量在技术上甚为复杂, 难以达到能带结构定量研究的要求, 而测量调制产生的 $\Delta R/R$, 则可以克服绝对测量所遇到的一些技术难题; 电场调制是各种调制光谱中结构分辨率最高的一种, 低电场条件下的ER谱, 本质上是反射谱 $R(\omega)$ 对能量的三阶微商谱, 因而谱线尖锐, 信息丰富, 结构定域性强, 弱结构显示充分。由于ER谱的上述优点, 因而谱线分析也可大为简化。人们可由实验谱线直接定出各临界点带隙和展宽参数等参量, 而不需测量光学常数, 再进行Kramers-Kronig分析, 这一点在研究光学常数为未知的新型材料时显得尤为重要。

ER谱的上述特点可由图1清楚地看出。图1(a)是室温下GaAs在0—6eV间的反射谱,

图1(b)是GaAs在同一能区的低场ER谱。

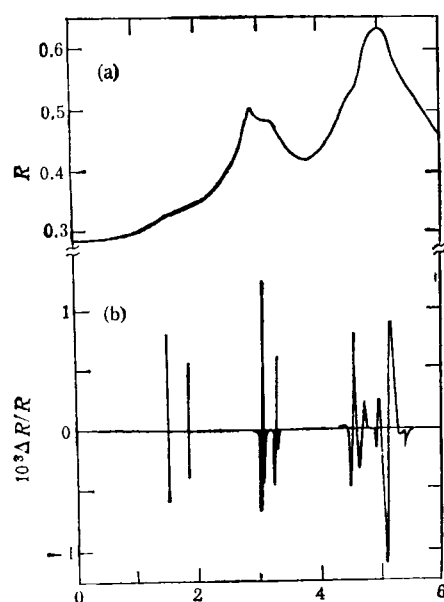


图1 ER谱与一般反射谱的比较

(a) GaAs 反射谱; (b) GaAs 的低场ER谱

由图1可见, 虽然反射谱可以观测到 $E_1, E_1 + \Delta_1, E_2$ 等临界点的跃迁, 但是由于存在较强的背景, 精确测定上述临界点的能量有一定困难。对于基本吸收边 E_0 , 谱中仅出现一肩状结构; 而对 $E_0 + \Delta_0$, 则没有观测到这种结构。低场ER谱可观测到了较多的临界点结构, 对于反射谱中不易观测的 $E_0, E_0 + \Delta_0, E'_0$ 等, 低场ER谱也能得到非常尖锐的结构。很显然, ER谱是研究半导体能带结构的高灵敏、高分辨的光谱。

一、ER谱的实验技术

ER谱是通过施加调制电场后引起的样品介电函数变化, 来实现对反射率的调制。由于

调制引起的变化较小,所以信号的检测常采用相敏检测。

采用相敏检测的 ER 谱实验装置如图 2 所示。光源为氙灯或卤钨灯,强度为 I_0 的光通过单色仪后入射到样品的反射面上,由调制电压源对样品施加频率为 f 的调制电场,从而使反射束中包含直流成分 I_0R 和与调制电场同频的交流成分 $I_0\Delta R$ 。探测器的输出由直流放大器和锁定放大器检测。前者的输出正比于 I_0R ,后者的输出正比于 $I_0\Delta R$ 。两者相除后,消去与光强有关的 I_0 ,得到反射率的相对变化 $\Delta R/R$ 。

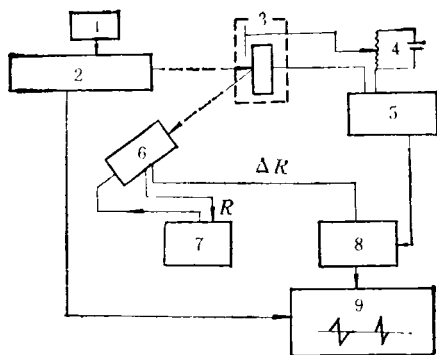


图 2 ER 谱的实验装置图

1.光源; 2.单色仪; 3.样品池; 4.偏压源; 5.交流源;
6.探测器; 7.高压伺服系统; 8.锁相放大器; 9.X-Y
记录仪

最后按波长或能量函数记录下来即得 ER 谱。利用光电倍增管作探测器时,另一种常用的获得 $\Delta R/R$ 的方法是用伺服电源控制倍增管的高压,保持其直流输出为不随入射光强 I_0 和入射波长而变的常数。这样,锁定放大器的输出就直接正比于 $\Delta R/R$ 。

根据施加调制电场的方式不同,电场调制谱常分成两类:纵向 ER 谱(或称表面势垒电反射谱,简称 SBER)和横向 ER 谱(简称 TER)。在 SBER 中,可通过 MOS 结构或 Schottky 势垒来施加调制电场,也可以用电解液与半导体接触形成的 Helmholtz 层和 Gouy 层作为调制电场施加区。后一种形式又称为电解液电场调制反射谱(简称 EER)。由于电解液的存在,EER 仅适用于室温下进行的测量,所测光谱范围也受到一定的限制。然而,由于避免了表面电

物理

极制备的麻烦,EER 仍是一种室温下常用的简便方法。

理论研究表明,在 SBER 中,如果测量是在完全耗尽的条件下进行,那么低场 ER 谱的信号幅度与调制电压成线性关系,整个谱线结构与直流偏压和调制波型无关,从而使测量和分析大为简化。因此,SBER 是一类非常重要的电调制谱形式。然而,所有表面势垒电场调制技术存在一个共同的局限性,即调制电场总是垂直于样品表面,因此入射光的极化矢量总是近似地与调制电场垂直。这一限制使得 SBER 谱无法直接用于对称性分析,而 TER 技术则不存在上述局限性,在 TER 中,样品表面蒸镀两个电极,在两电极间施加电压,可以获得平行于样品表面的调制电场。显然,改变入射光的偏振方向,可以进行极化矢量平行或垂直于电场的偏振测量,以获得与对称性有关的信息。

综上所述,ER 谱的测量可以采用多种形式,而每种形式都有其优点和局限性。我们可以根据研究的具体问题来选择适当的调制方式,甚至可将 ER 技术与其它调制技术结合,以获得更多的信息。例如将 SBER 与压力调制相结合,由 SBER 提供高分辨率,而由压力引起的带隙移动和选择定则的变化提供对称性信息。这样既可定出临界点的带隙,又可确定其对称性。

二、ER 的基本原理

1. 物理模型

在 ER 谱中,外加调制电场 F 的存在,使固体的介电性质发生变化,这一现象可用复介电函数的场致变化 $\Delta\epsilon(F)$ 来描述。假定晶体的哈密顿量可写成 $H = H_0 + H'$,其中 H_0 是未受扰动晶体的哈密顿量, $H' = eF \cdot r$ 是由均匀外电场引起的扰动项,显然,电场扰动项不具有晶格的周期性,因此电场的存在使晶体哈密顿量的对称性降低,沿电场方向的平移不变性遭到破坏。正是电场扰动的这一特性,使场致介电函数的变化 $\Delta\epsilon(F)$ 具有三阶微商特征。我们可以利用下述简单的物理模型来说明电场

对晶体介电函数的影响。

我们知道,半导体中电子的哈密顿量 H_0 具有晶格平移不变性,因此电子跃迁除了要满足能量守恒,同时又必须满足准动量守恒。也就是说,光跃迁必须是带间的竖直跃迁。对于基本吸收边,介电函数的虚部具有平方根阈值的形式,如图 3(a) 所示。

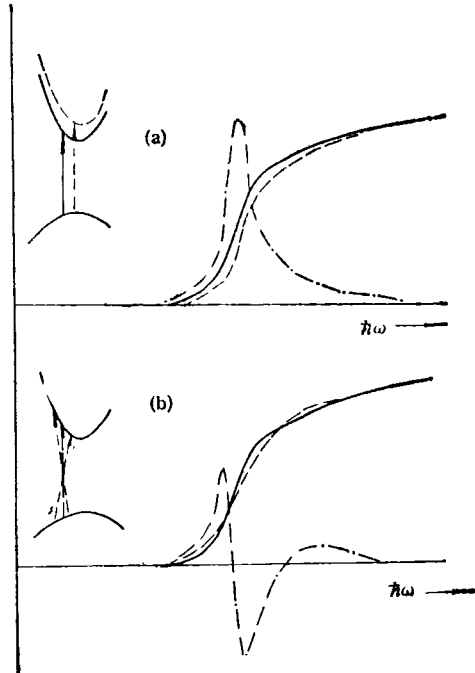


图 3 介电函数虚部 ϵ_2 的变化示意图

(a) 压力调制; (b) 电场调制

—— 无微扰; - - - - 有微扰; - · - · - 差值

如果晶体受到外界扰动,外加微扰使哈密顿量保持晶格的周期性(如压力、温度调制等),则哈密顿量的平移对称性并不降低,因此电子跃迁仍需满足能量守恒和准动量守恒,此时的跃迁仍是带间竖直跃迁。微扰引起的主要变化是带隙的微小移动或动量矩阵元的微小变化,由这些微扰引起的介电函数 ϵ 的变化是一级小量,可以用一阶微扰线型来近似描述。也就是说,保持晶格周期性的调制所引起的介电函数的变化具有一阶微商的线型,见图 3(a)。

如果外加调制是电场,则 $H' = e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$ 在电场方向上不具有晶格的周期性。因此,沿电场方向哈密顿量的晶格平移不变性被破坏,准

动量不再是个好量子数,结果使原来未受扰动的晶体的单电子 Bloch 函数发生混合,此时电子的波函数是未受扰动的晶体的某些 Bloch 函数的叠加,跃迁的初、终态均为一些 Bloch 态的混合态。这等价于在一定的范围内,限制电子跃迁的准动量守恒规则进一步放宽。原来严格的竖直跃迁变成在其附近的混合态间的跃迁。在电场较弱的情况下,这种混合态的跃迁被限制在竖直跃迁附近的小范围内,结果使介电函数的变化出现正、负值。这一性质只能用未受电场微扰的介电函数的高阶微商来描述,如图 3(b) 所示。由上述讨论可以看出,电场调制区别于其他调制的关键在于电场扰动项 $H' = e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$ 不具有晶格的平移对称性,致使低电场调制谱具有三阶微商谱的特征,因而它的灵敏度和分辨率更高,应用更广泛。

2. 电场调制理论

1958 年, Franz 和 Keldysh 首次研究了电场对晶体光吸收的影响,提出了 Franz-Keldysh 效应^[2]。他们指出,在电场作用下,本征吸收边向长波方向移动,并将延伸到禁带之内;由电场引起的介电函数的变化 $\Delta\epsilon(\mathbf{F})$ 使带隙高能侧将出现一系列振荡(称 F-K 振荡),振荡周期与电场强度的 $2/3$ 次方成正比,与相应的带间约化质量的 $1/3$ 次方成反比。上述结论于 1964 年被 Frova^[3] 等的电吸收谱和 Seraphin^[4] 的 ER 谱所证实。1963 年, Tharmalingam 曾采用有效质量近似的方法,讨论了各向同性的临界点 M_0 处的 F-K 振荡线型。接着人们又将此理论推广到任意类型和维数的临界点上。在这些理论的结果中都包含 Airy 函数及它的复杂函数,这给实际应用带来很大不便。此外,对于一些高能跃迁,实验上常观测到的是包含一对正负峰的谱线结构,而不是上述理论预言的 F-K 振荡线型。为了克服上述困难, Aspnes 和 Row 等人在七十年代初提出了低电场调制理论^[4]。应用该理论,可以使调制谱的分析大为简化,从而极大地促进了电场调制谱的发展与应用。多年来这一理论被人们普遍接受,并沿用至今。

ER 谱理论指出,当存在外加电场时,晶体中附加的电场扰动项为 $H' = e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$,在假定电场为均匀场的情况下,我们可将线性变化的电场微扰势看成是由两部分组成:一是具有晶格周期性的锯齿波分量;二是破坏了沿电场方向平移对称性的阶梯形分量。这两部分微扰势对带间跃迁都有影响:前者使带隙和动量矩阵元发生微小的变化,通常称为带间机制;后者导致单电子 Bloch 态的混合,改变了带间的跃迁,称为带内机制。一般情况下,带间机制与带内机制相比,可以忽略。

量子力学微扰论指出,对于每一种机制都存在两个特征能量,即系统的特征能量和微扰的特征能量。微扰论适用的条件是:微扰的特征能量远小于系统的特征能量。对于带间机制,系统的特征能量是带隙 E_g ,微扰的特征能量是外电场降在一个原胞上的电势能 eFa_0 。可以采用微扰论处理带间机制的条件是

$$eFa_0 \ll E_g.$$

对带内机制来说,系统的特征能量为本征寿命展宽参数 Γ ,微扰的特征能量为 $\hbar Q$,它是一个具有导、价带约化质量 μ_n 的粒子被均匀电场加速时特征能量的量子力学解。因此,微扰论适用于带内机制的条件是 $|\hbar Q| \ll \Gamma$ 。

按照微扰论的观点,根据上述特征能量的相对大小,调制电场的大小可分成三个不同的范围:高场区、中场区和低场区。

(1) 高场区: $eFa_0 \sim E_g$ 。此时电场引起的介电函数的变化除来自带内机制的贡献外,还必须包括能带的 Stark 移动和选择定则破缺的影响。也就是说,此时带间机制的贡献不能忽略。因此,高场 ER 谱对分辨简并临界点是重要的。

(2) 中场区: $|\hbar Q| \geq \Gamma$, 且 $eFa_0 \ll E_g$ 。在中场区,带间机制可以忽略,ER 谱的线型与电场强度有关,吸收边呈指数型,临界点的高能端出现 F-K 振荡。上述特点可作为实验上判断中场区的依据。

(3) 低场区: $|\hbar Q| \leq \frac{\Gamma}{3}$, $eFa_0 \ll E_g$ 。在

低场条件下, $\Delta\epsilon$ 为场致介电函数的变化,它的幅度与调制电场的平方成正比,其线型为未加电场的介电函数对光子能量的三阶微商,谱型完全由材料本身的性质决定,与外界条件无关。这一结论具有重要的意义。理论分析表明^[4],场致介电函数的变化仅在带间联合态密度的奇点(即 $\nabla_k E_{cv}(K) = 0$ 处)附近才有明显的 ER 谱结构。另一方面,按光谱学的观点,三阶微商线型具有增强临界点结构和强烈地抑制背景影响的特点,因此,低场 ER 谱结构会出现在各不同临界点附近,每个 ER 谱结构在能量上高度局域,这不仅会大大提高谱线的分辨率和灵敏度,而且使得临界点附近的实际能带结构均可采用抛物线型能带近似,从而使低场 ER 谱的分析大为简化。

3. 临界点参数的确定

一般的 ER 谱,特别是低场 ER 谱,每一临界点结构都包含一对正负峰。低场 ER 谱的数学表示形式为

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}],$$

其中 C 和 θ 是随能量变化很慢的振幅和位相因子, $n \geq 2$ 代表临界点的类型。

通常,临界点参数的确定是根据上述理论表示式对试验曲线进行最小二乘法拟合,从而定出参数 C , θ , E_g 和 Γ 。根据参数 C 和 θ 可获得有关对称性、库仑相互作用和杂质浓度等方面的信息;由 E_g 和 Γ 可得知材料的临界点带隙和本征寿命加宽。

如果我们只关心 E_g 和 Γ ,而不需精确知道 C 和 θ ,则可用 Aspnes 提出的“三点法”^[4]由实验曲线直接确定 E_g 和 Γ ,而不需要进行复杂的曲线拟合。

4. 低场条件的实验确定

上面的分析表明,低场条件下获得的 ER 谱是一种研究能带结构的简便而有效的方法。因此,实验上如何获得低场 ER 谱,如何判断测量是否满足低场条件就变得十分重要。显然,实验上很难直接利用理论给出的 $|\hbar Q| \leq \frac{\Gamma}{3}$

来判断低场条件是否满足。因此我们必须寻求一种能根据实验直接控制的参量来判定低场条件的方法。从而获得低场 ER 谱。

对于 TER 系统,一种常用的方法是改变外加调制电场的大小,观察线型畸变(如 F-K 振荡,或电场增加时谱线幅度按非二次型变化)。如果出现上述高场畸变,就意味着已超出了低场极限。

对于 SBER,低场 ER 谱与表面电场的平方成正比,即 $\Delta R/R \sim F^2$ 。而在完全耗尽的情况下, F^2 与表面势垒 V_B 成正比,即

$$F^2 \simeq -2N_D e V_B / \epsilon_0,$$

这里 $V_B = V_{ext}$ (外加电势) + V_{int} (内部电势) = $V_{ac} + V_{dc} + V_{int}$ 。所以, $\Delta R/R \sim F^2 \sim V_B$ 。然而,由于采用了相敏检测,实验测得的低场 ER 谱 $(\Delta R/R)_{exp}$ 仅与交流调制电压 V_{ac} 成正比,而与直流偏压 V_{dc} 和内部电势 V_{int} 无关。根据上述关系,就可在实验中方便地确定低场条件。一种方法是施加固定偏置电压 V_{dc} ,改变交流调制电压 V_{ac} ,观测谱线结构幅度的相应变化,两者成线性关系的区域就是低场区。另一种方法是施加较小的一定值的交流调制电压 V_{ac} ,改变直流偏压 V_{dc} ,如果谱线结构无变化,则表明满足低场条件。

三、ER 谱在凝聚态物理研究中的应用

1. 研究半导体材料的能带结构

理论和实验表明,低电场 ER 谱本质上是静态反射谱 $R(\omega)$ 对能量的三阶导数光谱,它的谱线尖锐,结构的定域性强,弱结构显示充分,因此可以作为定量研究能带结构的手段。特别是该方法测量简便,在室温下就可以很方便地将各临界点及相应的自旋轨道分裂的 ER 谱检测出来,再利用“三点法”定出各临界点带隙能量及自旋轨道分裂的能量,从而可以对材料的能带结构有一个概括的了解。

2. 测量化合物半导体的组分

化合物半导体组分的测定,在器件生产和材料研究中都是非常重要的。当组分改变时,其晶格常数发生变化,引起各临界点能隙 E_g 也

随之变化;而一般临界点的能隙 E_g 与组分 x 之间存在较简单的函数关系,例如 III-V 族化合物半导体合金材料,其 E_g 与组分 x 满足抛物线型关系^[5]: $E_g = a + bx + cx^2$ 。因此,只要由实验测得 E_g ,利用上述关系就可确定相应的合金组分 x 。在光学方法中,常用的光电压法是通过测定禁带宽度 E_g^0 来确定合金的组分,但该方法对与组分有关的其它临界点能量的变化及杂质态的影响则无反映。而利用 ER 谱则可根据同时观测到多个不同临界点的带隙来确定组分 x ,并互相印证,从而使所得结果的可靠性和精确度提高,确定组分的灵敏度已达 1%^[6]。将 ER 谱的这一特点应用于红外材料的研究时,由于可选取高能临界点作为观测量,使光谱测量在可见光波段进行,避免了红外探测带来的困难,从而使 ER 谱得到广泛的应用。此外,能隙 E_g 的测量易受材料掺杂的影响,通过高临界点能隙变化的测量,避开了杂质态对测量的影响。采用高聚焦光束时,ER 谱的空间分辨率可达 100 μm 量级,从而可鉴定沿样品表面组分的均匀性。目前在用 ER 谱检测定化合物组分方面人们已经做了大量的工作。

3. 测定半导体材料的掺杂浓度及其分布

由于在耗尽层弱电场下的 $\Delta R/R$,直接正比于掺杂浓度 N 和调制电压 V_{ac} ,因此对某种材料的同一临界点,我们可以通过固定调制电压 V_{ac} ,直接测量 ER 谱的峰高来确定杂质浓度,用 ER 光谱技术测定半导体掺杂分布的优点是无损伤,适合于工艺在线检测。特别是当固定波长 λ 和调制电压 V_{ac} 时,逐渐改变样品的测试位置,则可由 $(\Delta R/R)_\lambda$ 确定沿表面层杂质浓度的分布。由于探测光斑可聚得很小,因而空间分辨率高,可作微区测量。1972 年, R. Sitting 等人^[7]首次用 EER 谱测量了 n-Si 的杂质浓度分布。H. Yokomoto 等人^[8]在 1976 年用 ER 谱技术测量了 n-Ge 杂质浓度和沿表面层的分布情况,均得到了很好的结果。

4. 检测半导体中的杂质态

ER 谱对于半导体中杂质态的检测是灵敏

(下转第 196 页)