

HgCdTe 受主能态的非线性吸收光谱

王威礼 邢启江 史守旭

(北京大学物理系)

1987年4月6日收到

本文介绍用可选支的连续CO₂激光器在低于禁带宽度的谱线范围内研究100K的Hg_{0.785}Cd_{0.215}Te线性与非线性吸收光谱,由受主能态到导带能态的直接跃迁机理成功地解释了实验现象。并由电子和空穴的速率方程导出饱和吸收的表达式。

主题词: 硒镉汞,受主,非线性吸收

一、前言

在半导体的基本研究中利用反射和透射光谱的实验测量可以获得许多半导体光学常数的基本数据。在不同光谱段范围的研究又可以分别揭示带间激发、带内跃迁、杂质吸收、激子吸收、自由载流子吸收或晶格振动等物理过程。尤其是对于电子从价带光激发到导带的吸收边实验往往可以得到半导体能带边缘邻近的一些有关资料。在低温、高纯度和完整晶体材料的本征吸收边理应有很陡的变化。实际上,由于微量杂质能态的存在^[1],形成的激子^[2]或声子参与跃迁过程^[3],使吸收边产生台阶、拖尾或附加的吸收峰。

本文主要是研究窄禁带半导体HgCdTe的吸收光谱,用CO₂激光器作为红外光源进行透射光谱测量,着重观察光子能量低于禁带宽度能量时电子从受主能态光激发到导带能态的线性吸收以及吸收系数随光强变化的非线性饱和吸收。对物理过程进行了理论分析和探讨。

二、理论分析

1. 受主能态的线性吸收

把Kohn^[4]的类氢模型应用到半导体情况,可以得到受主能态电子的基态波函数为

$$\psi_A = \frac{1}{\pi^{1/2} a^{3/2}} e^{-r/a} u_{so}(r) \quad (1)$$

这里a是玻尔半径为^[5]

$$a = \frac{e^2}{2\epsilon E_A} - \frac{e\hbar^2}{e^2 m_A} \quad (2)$$

U_{so}(r)是k=0处原胞中的价带电子波函数,E_A是受主能态的束缚能,s是半导体

的介电常数, m_A 是表观的有效质量, 由公式(2)可得

$$m_A = \frac{2\epsilon^2 \hbar^2 E_A}{e^4} \quad (3)$$

因此, 根据相互作用哈密顿量可以计算得到从受主能态到导带能态的线性吸收系数为^[6]

$$\alpha = \frac{512\pi e^2 \hbar |P_{ee}|_{av}^{1/2} E_c^{1/2} m_e^{3/2}}{ncm^2 \hbar \omega (m_A E_A)^{3/2} [1 + (m_e E_c / m_A E_A)]^4} (N_A - p_A) \quad (4)$$

这里 n 是半导体的折射率, c 是真空中的光速, m 是自由电子质量, ω 是入射光波的角频率, $E_c = \hbar\omega - E_g + E_A$ 是导带内电子的动能, E_g 是禁带宽度的能量。 N_A 是受主能态的密度, p_A 是单位体积内受主能态上的空穴数。 $|P_{ee}|_{av}^{1/2}$ 是带间跃迁动量算符矩阵元的平均值, 它的数值可根据导带有效质量 m_e 、自旋轨道分离能量 Δ 和禁带宽度 E_g , 按以下公式计算

$$\left(\frac{m}{m_e}\right) - 1 = \frac{4}{m} |P_{ee}|_{av}^{1/2} \left[\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right] \quad (5)$$

由于公式(4)分母中 $[1 + (m_e E_c / m_A E_A)]^4$ 近似为 1, 除 E_c 外其它各项均为常量或随角频率 ω 的变化不甚显著, 所以, 线性吸收系数与角频率有以下的比例关系

$$\alpha \sim E_c^{1/2} = [\hbar\omega - (E_g - E_A)]^{1/2} \quad (6)$$

与电子从价带到导带的直接带间吸收系数的情况 $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ 极为相似^[7], 只不过受主能态存在时吸收边的起始端为 $E_g - E_A$, 在吸收光谱的实验曲线上存在一个台阶。

三元化合物半导体 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 是由 $(HgTe)_{1-x}$ 和 $(CdTe)_x$ 组成的混晶, 受主能态的产生要比元素半导体的情况复杂得多, 受主能态可以是杂质原子或空位等孤立的点缺陷, 也可以是各种其它的复合体^[8]。

2 受主能态的非线性吸收

研究半导体受主能态到导带能态之间跃迁的饱和吸收时, 已不再能简单地采用两能级系统来描述^[9], 但可以从跃迁几率出发进行分析, 从能态 i 到能态 j 的跃迁几率为^[10]

$$W_{ij} = \sigma_{ij} F(\omega) \quad (7)$$

由于光强 $Ig(\omega)$ 具有洛伦兹线形函数的形式, 所以入射的光子流 $F(\omega)$ 可表示为

$$F(\omega) = \frac{Ig(\omega)}{\hbar\omega} = \frac{I}{\hbar\omega} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2} \quad (8)$$

其中 T_1 是偶极矩或相位的弛豫时间, $\hbar\omega_0$ 是相应于能态 i 和能态 j 之间的能量差值。 σ_{ij} 具有面积的量纲, 称为从能态 i 跃迁到能态 j 的吸收截面, 可以表示为^[11]

$$\sigma_{ij} = \frac{\pi c^2}{2n^4 \omega^2 T_1} \quad (9)$$

这里 T_1 是能量的弛豫时间。

分析在一定温度下受主能态到导带能态的跃迁过程时, 可以认为受主能态为基态, 其简并度为 g_1 和布居数为 $N_1 = \frac{n_A}{N_A}$, 其中 $n_A = N_A - p_A$ 是受主能态上的电子浓度, 相似地, 可以认为导带能态为激发态, 其简并度为 g_2 和布居数为 $N_2 = \frac{\rho_e(\omega_0)}{\rho_e(\omega)}$, 其中 $\rho_e(\omega_0)$ 是导带的能态密度, 在抛物线近似下可表示为

$$\rho_e(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} [\hbar\omega - (E_e - E_A)]^{1/2} \quad (10)$$

$\rho(\omega_0)$ 是表示被电子占据的导带能态密度。因此，在计及简并度和布居数后，受激吸收和受激发射的跃迁几率分别为

$$\sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} W_{ij} N_u (1 - N_{ij}) \quad (11)$$

和

$$\sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} W_{ji} N_{ij} (1 - N_u) \quad (12)$$

其中

$$N_{ij} = N_i / g_1 \quad (13)$$

$$N_{ji} = N_j / g_2 \quad (14)$$

因此，可以得到从基态到激发态的有效跃迁几率为

$$W_{12} = \sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} [W_{ij} N_u (1 - N_{ij}) - W_{ji} N_{ij} (1 - N_u)] \quad (15)$$

利用

$$\sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} W_{ij} = \sum_{i=1}^{g_1} \sum_{j=1}^{g_2} W_{ji} = g_1 g_2 W_{12} \quad (16)$$

后公式(15)可以改写为

$$W_{12} = W_{ij} g_1 g_2 (N_u - N_{ij}) = \sigma_{ij} \frac{I}{\hbar\omega} \frac{g_1 g_2 (N_u - N_{ij})}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_i^2} \quad (17)$$

因此可以写出单位长度的吸收光强

$$\Delta I = N_A \frac{I}{\hbar\omega} \int_{(E_g - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\sigma_{ij} g_1 g_2 (N_u - N_{ij})}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_i^2} \rho_e(\omega_0) d\omega_0 \quad (18)$$

按吸收系数的定义

$$\alpha = \frac{\text{单位长度的吸收光强}}{\text{入射光强}}$$

分别利用公式(13)、公式(14)和公式(18)后可得

$$\alpha = N_A \int_{(E_g - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\sigma_{ij} \left(g_2 \frac{n_A}{N_A} - g_1 \frac{\rho(\omega_0)}{\rho_e(\omega_0)} \right)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_i^2} \rho_e(\omega_0) d\omega_0 \quad (19)$$

其中 n_A 和 $\rho(\omega_0)$ 的数值可以通过跃迁过程中电子和空穴的速率方程的稳态解而求得^[12] (详细推导可见附录)，得到的非线性吸收系数表达式为

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{(1 + I/I_s)^{1/2} + I/I_s} \quad (20)$$

这里 α_0 是弱光强时的线性吸收系数为

$$\alpha_0 = \frac{g_2 \hbar \omega}{g_1 I_s T_1} \frac{\rho_e(\omega)}{T_2/\pi} = g_2 N_A \sigma_{ij} \frac{\rho_e(\omega)}{T_2/\pi} \quad (21)$$

I_s 是非均匀展宽的饱和参量为

$$I_s = \frac{\hbar\omega}{g_1 N_A \sigma_{ij} T_1} = \frac{g_2}{g_1} \frac{\hbar\omega}{\alpha_0 T_1} \frac{\rho_c(\omega)}{T_2/\pi} \quad (22)$$

I'_s 是均匀展宽的饱和参量为

$$I'_s = \frac{\hbar\omega}{\sigma_{ij} T_1 g_2 \rho_c(\omega) \pi / T_2} = \frac{\hbar\omega}{\alpha_0 T_1} N_A \quad (23)$$

因此,从吸收系数的表达式(20)可以看出,从受主能态到导带能态的跃迁吸收过程随光强的增加呈现了饱和吸收的特点。并且兼有均匀展宽谱线和非均匀展宽谱线的特征,在受主能态密度较小时以均匀展宽为主,反之,在导带能态密度较小时以非均匀展宽为主。

三、实验测量与分析讨论

本实验采用透射光谱的方法来测量吸收系数,红外辐射光源是利用可选支和连续运行的 CO₂ 激光器,用了每毫米 120 根刻线的光栅,在 9—11 μm 波段范围内,可以获得 60 根以上的单色谱线,n 型 Hg_{1-x}Cd_xTe 样品其组分 x=0.215,在 77K 由霍耳系数法测得迁移率为 1×10³ cm²s⁻¹V⁻¹,样品经研磨和抛光后的厚度为 1 mm,放置于带 ZnSe 红外窗片的液氮低温光学杜瓦中,维持样品温度为 100K,激光束经衰减器和 ZnSe 透镜后聚焦成 0.2 mm 的光斑投射于样品的前表面,经后表面的透射光束用热电接收器和功率计(Laser Precision Corp. RK-5100 power meter. RKP-549 pyroelectric probe)测量,在测量线性吸收系数的过程中保持激光功率小于 1 mW,吸收系数可按以下透射率公式计算

$$T_s = \frac{I_{out}}{I_{in}} = \frac{(1-R^2)e^{-al}}{1-R^2e^{-2al}}$$

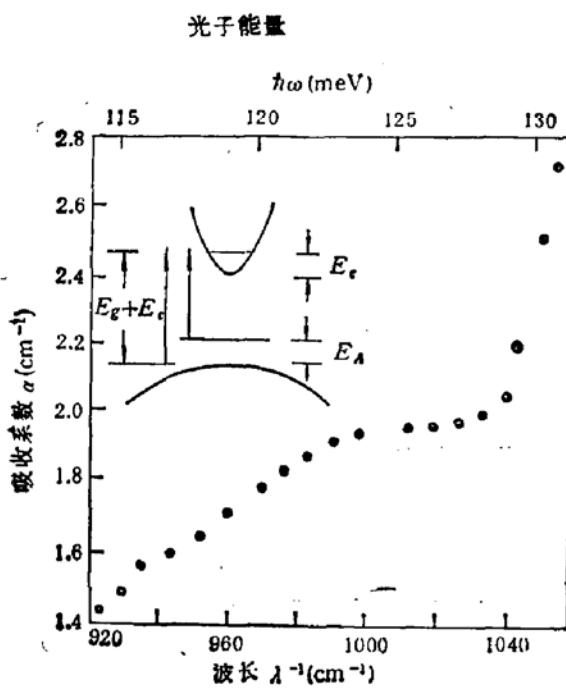


图 1 用 CO₂ 激光器在光功率小于 1 mW 时,测量 100K Hg_{0.78}Cd_{0.215} Te 的线性吸收系数

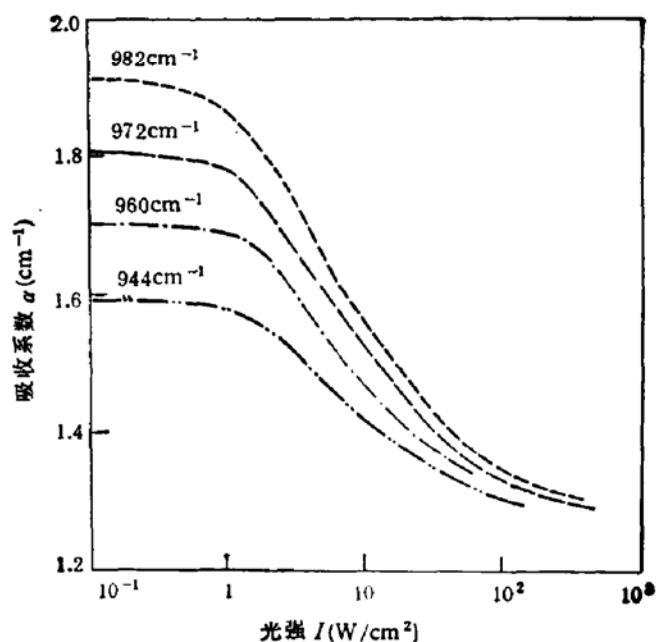


图 2 在不同的 CO₂ 激光谱线和 100K 时,测量 Hg_{0.78}Cd_{0.215} Te 非线性吸收系数的实验结果

这里 I_{in} 和 I_{out} 分别是入射光和透射光的功率, l 是样品的厚度, $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ 是样品表面的反射率, 线性吸收系数的实验测量结果如图 1 所示。和 Scott^[13] 用传统的光谱方法测量的结果很相似, 在吸收边附近的光谱曲线中有一个吸收的台阶, 我们把台阶的产生归结于在价带顶上面存在受主能态 $E_A \sim 8\text{meV}$, 利用公式(4)可以进行受主能态密度的估算, 根据图 1 中激光波数为 972cm^{-1} (相应的光子能量为 120meV) 的线性吸收系数在扣除本底吸收后 $\alpha = 0.5\text{cm}^{-1}$, 计算中应用的其它参数分别为 $m_e = 0.007m$, $E_A = 124\text{meV}(100\text{K})$, $n = 4.25$, $\Delta = 1\text{eV}$, $E_c = 4\text{meV}$, 按公式(5)得 $|p_{cr}|_{\omega}^2 = 2.08 \text{ m} \cdot \text{eV}$, 按公式(3)得 $m_A = 0.19m$, 由此, 在受主能态上的空穴可忽略的情况下, 从公式(4)可以得到受主能态密度 $N_A \sim 2.2 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$ 。

我们还进行了在改变光强的条件下测量透射率, 从而可以得到非线性吸收系数, 实验测量结果如图 2 所示, 虽然在低光强时, 对于不同的激光谱线吸收系数取不同的数值, 但随着光强的增加都呈现了饱和吸收的特征, 并都趋于自由载流子等效应所决定的本底吸收系数。为了和受主能态非线性吸收的理论公式(20—23)进行比较, 分别取受主能态和导带能态的简并度为 $g_1 = 1$, $g_2 = 4$ ^[6], 导带的能态密度 $\rho_c(\omega)d\omega = 160\text{cm}^{-3}$, 能量弛豫时间在俄歇复合为主时得 $T_1 = 10^{-7}\text{s}$ ^[14], 相位的弛豫时间主要是由各种碰撞和散射时间所决定, 所以可以由迁移率按公式 $T_2 \sim \frac{m_e \mu}{e}$ 来估算得 $T_2 = 4 \times 10^{-13}\text{s}$ 。由此, 得到 $I_s = 8.5\text{W/cm}^2$ 和 $I'_s = 2000\text{W/cm}^2$ 。再通过图 3 所示的实验测量结果与按公式(20)的理论曲线比较, 可以看出在受主能态密度不太高的情况下, 非线性饱和吸收具有均匀展宽谱线的特征, 也就是说, 受主能态上的电子随光激发增强而耗尽是导致吸收饱和的主要原因。

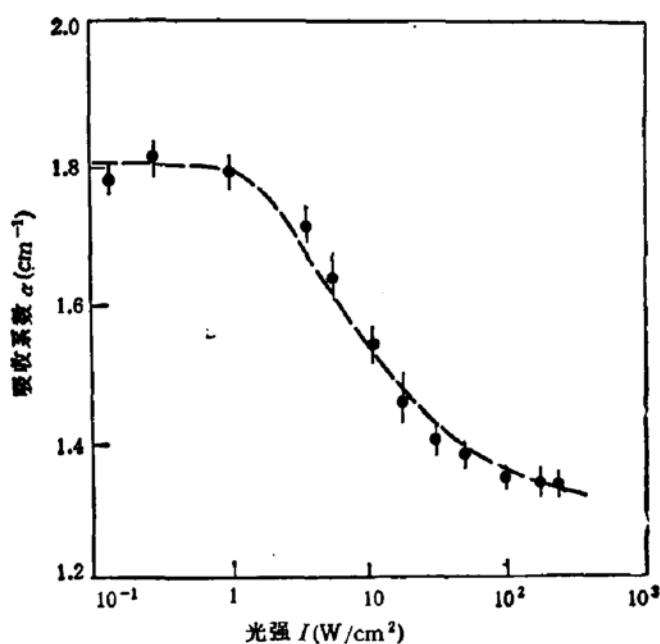


图 3 在激光谱线为 972cm^{-1} 和 100K 时 $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ 的非线性吸收系数
实验测量结果(圆点)和理论曲线(虚线)的比较

附录

为了得到非线性吸收系数的表达式,首先在稳态条件下,由导带能态和受主能态上电子和空穴跃迁的速率方程求解得到 $\rho(\omega_0)$ 和 n_A 的数值,即在

$$\frac{d}{dt} \frac{\rho(\omega_0)}{\rho_c(\omega_0)} = 0 \quad (\text{A1})$$

和

$$\frac{d}{dt} n_A = \frac{d}{dt} (N_A - n_A) = 0 \quad (\text{A2})$$

稳态条件时,从受主能态到导带 $\rho_c(\omega_0) - \rho_c(\omega_0 + d\omega_0)$ 能态上电子激发的速率应该等于导带 $\rho_c(\omega_0) - \rho_c(\omega_0 + d\omega_0)$ 能态上电子通过复合的损失率,该过程可以写出为

$$N_A \frac{\sigma_{II} I}{\hbar \omega} \left[g_2 \frac{n_A}{N_A} - g_1 \frac{\rho(\omega_0)}{\rho_c(\omega_0)} \right] \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2} = \frac{\rho(\omega_0)/\rho_c(\omega_0)}{T_1} \quad (\text{A3})$$

对于受主能态而言,可以分析导带能态到受主能态的空穴激发过程,空穴激发到受主能态的速率应该等于受主能态上空穴的复合率,可以表示为

$$N_A \frac{I}{\hbar \omega} \int_{(E_F - E_A)/\hbar}^{+\infty} \sigma_{II} \left[g_2 \frac{n_A}{N_A} - g_1 \frac{\rho(\omega_0)}{\rho_c(\omega_0)} \right] \frac{\rho_c(\omega_0)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2} d\omega_0 = \frac{N_A - n_A}{T_1} \quad (\text{A4})$$

把公式(A3)改写为

$$\frac{\rho(\omega_0)}{\rho_c(\omega_0)} = \frac{g_2}{g_1} \frac{n_A}{N_A} \frac{I/I_s}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} \quad (\text{A5})$$

把上式代入公式(A4)后得

$$\frac{n_A}{N_A} = \frac{N_A}{N_A + \frac{g_2}{g_1} \frac{I}{I_s} \int_{(E_F - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\rho_c(\omega_0)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0} \quad (\text{A6})$$

把公式(A5)和公式(A6)代入吸收系数表达式(19)后得

$$\alpha = \frac{\frac{IN_A}{T_1} \frac{g_2}{g_1} \frac{I}{I_s} \int_{(E_F - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\rho_c(\omega_0)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0}{N_A + \frac{g_2}{g_1} \frac{I}{I_s} \int_{(E_F - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\rho_c(\omega_0)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0} \quad (\text{A7})$$

由于被积函数 $[1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s]^{-1}$ 的存在,可以看出只有在入射光的角频率 ω 近邻的导带能态才对积分有贡献,在 $\omega_0 = \omega \pm \frac{1}{T_1}$ 范围以外,被积函数的数值下降很快,为了计算简便,积分限延伸到 $\pm \infty$ 并不影响最后积分结果,同时在以上范围内导带能态密度 $\rho_c(\omega_0)$ 可以视为常量而提到积分号外,有

$$\frac{g_2}{g_1} \frac{1}{I_s} \int_{(E_F - E_A)/\hbar}^{+\infty} \frac{\rho_c(\omega_0)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0 = \frac{g_2}{g_1} \frac{\rho_c(\omega_0)}{I_s} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0 \quad (\text{A8})$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a}$$

得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_1^2 + I/I_s} d\omega_0 = \frac{\pi}{T_1 (1 + I/I_s)^{1/2}} \quad (\text{A9})$$

把上式代入公式(A7)后,经整理可得

$$\alpha = \frac{g_s \pi \omega}{g_i I_s T_s} \rho_s(\omega) \frac{\pi}{T_s} \frac{1}{(1 + I/I_s)^{1/2} + I/I_s} \quad (\text{A10})$$

因此,利用公式(21)后即可得到非线性吸收系数表达式(20)。

参 考 文 献

- [1] E. J. Johnson & H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **139**, A1991(1965).
- [2] H. M. Gibbs et al., *Solid State Comm.*, **30**, 271(1979).
- [3] T. P. McLean, *Progress in Semiconductors*, Heywood & Company LTD, (1960) p. 55.
- [4] W. Kohn, *Solid States Physics*, Academic Press, 5, (1957), p. 274.
- [5] 黄昆、谢希德, *半导体物理学*, 科学出版社, (1958) p. 29.
- [6] W. P. Dumke, *Phys. Rev.*, **132**, 1998(1963).
- [7] T. S. Moss & T. D. F. Hawkins, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 270(1958).
- [8] W. M. Charles et al., *J. Appl. Phys.*, **57**, 5279(1985).
- [9] A. Yariv, *Introduction to Optical Electronics*, Holt, Rinehart & Winston, Inc., (1971), P. 73.
- [10] O. Svelto & D. C. Hanna, *Principles of Lasers*, Plenum Press, (1982), p. 35.
- [11] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., (1975), p. 161.
- [12] D. A. B. Miller, Ph. D. Thesis, Heriot-Watt University, (1978).
- [13] M. W. Scott, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4077(1969).
- [14] F. Bartoli et al., *J. Appl. Phys.*, **45**, 2150(1974).

Nonlinear Optical Absorption Spectrum Involving Acceptor States in HgCdTe

Wang Weili, Xing Qijiang and Shi Shouxu

(Department of Physics, Peking University)

Abstract

Linear and nonlinear optical absorption spectra are presented in $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ at 100 K using tunable CW CO_2 laser in the region below the band gap energy. The mechanism involved the transitions from acceptor states to conduction band states is expected to explain the experiments. The rate equations for electrons and holes are solved to deduce an expression for the saturable absorption coefficient.

KEY WORDS: HgCdTe, Acceptor, Nonlinear absorption.