

用调制光谱研究半导体材料及微结构的非线性极化率*

王若桢 田 强

(北京师范大学物理系 北京 100875)

江德生

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)

摘要 提出了用调制光谱信号强度表征半导体材料及微结构的非线性极化率, 研究了测量的原理和方法。对玻璃中量子点电反射调制光谱信号强度随团簇颗粒尺寸的不同而产生几个数量级变化的原因作出了解释。

关键词: 极化率, 半导体微结构, 调制光谱

PACC: 7240, 7820J, 6146

文章编号: 0253-4177(2000)01-0089-04

Measurement of Nonlinear Susceptibility for Semiconductor Microstructures by Modulation Spectroscopy^{*}

WANG Ruo-zhen and TIAN Qiang

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

JIANG De-sheng

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures,
Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

Received 10 July 1998, revised manuscript received 22 September 1998

Abstract It is proposed to use the signal intensity of modulation spectra for characterizing the nonlinear

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China under Grant No. 19575044)

王若桢 女, 1939 年出生, 教授, 主要从事调制光谱的研究。

田 强 男, 1962 年出生, 副教授, 主要从事半导体物理的科研和教学工作。

1998-07-10 收到, 1998-09-22 定稿

susceptibility of bulk semiconductor materials and microstructures. The principle and method of measurement are investigated. The large difference, as high as several orders of magnitude, between the signal intensities of electroreflectance spectra of quantum dots in doped glass with different cluster size is discussed.

Key Words: Susceptibility, Semiconductor Microstructures, Modulation Spectroscopy

PACC: 7240, 7820J, 6146

Article ID: 0253-4177(2000)01-0089-04

1 引言

电调制反射(或吸收)光谱是当外加电场时, 测量材料光学常数变化所引起的样品反射(或吸收)的相对变化率的光谱。由于调制光谱本身具有微商谱的特性, 因而原本平坦而无结构的光谱背景被抑制了, 而与临界点对应的弱结构被增强了, 这就使得它能以较高的灵敏度和分辨率检测半导体材料临界点能量附近的电子结构, 长期以来, 这种方法已经成为研究半导体电子结构的有力工具^[1]。

实际上, 体材料的调制光谱, 例如电调制反射光谱, 它测量了材料上加与不加电场时反射率的相对变化, 即 $\frac{\Delta R(F, 0, \omega)}{R}$ 。当材料中存在固有的内电场 F_1 时, 调制反射光谱就测量了电场由 F_1 到 F_2 变化引起的反射率的相对变化, 即 $\frac{\Delta R(F_1, F_2, \omega)}{R}$ 。显然电调制(也包括光调制)正是测量了由于电场变化引起的光学常数的变化。因此, 我们可以说电调制光谱实质上是对材料电-光性质的一种测量。本文提出可通过实验测得的 $\frac{\Delta R}{R}(\omega)$ [或 $\frac{\Delta T}{T}(\omega)$ 、 $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}(\omega)$], 经数学变换, 有可能求出材料的非线性极化率, 并对此种方法用于半导体微结构体系的非线性极化率研究的意义进行了分析。

2 实验原理与方法

Aspnes^[2]在早期的电调制理论中已经证明, 低电场条件下, 对样品加一电场 \vec{F} , 将引起材料介电函数的变化 $\Delta\epsilon(E, \vec{F})$, 可表示为

$$\Delta\epsilon = \frac{(\hbar\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^3\epsilon(E)] \quad (1)$$

其中 E 为光子能量;

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{1}{8}e^2(\vec{F} \cdot \vec{k})^2 E_{c,v}(k) = \frac{e^2\hbar^2}{8\mu_{\parallel}} F^2$$

$\hbar\Omega$ 称为电光能量, 它表示了电子在电场 \vec{F} 中获得的加速能量的量子力学特征解, 也可理解为电子在相邻两次散射之间从电场中获得的平均能量。电调制反射谱的强度为:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha\Delta\epsilon_1 + \beta\Delta\epsilon_2 \quad (2)$$

式中 α, β 为塞拉芬系数; $\Delta\epsilon_1$ 和 $\Delta\epsilon_2$ 分别是 $\Delta\epsilon$ 的实数和虚数部分。

(1)、(2)两式表明, 在低场条件下, 电调制反射谱的线型为未受微扰的介电函数对能量的三阶微商谱, 即调制谱的线型是由样品自身的性质决定的, 与外加电场之值无关; 而调制谱的振幅则与所加直流电场 \vec{F} 的平方成正比, 也就是说, 低场条件下, 由于加了电场引起的光学常数的变化与电场的平方成正比, 显然表明这是一种 Kerr 效应类型的非线性电光效应。 $\frac{\Delta R}{R}$ 信号幅度的大小反映了材料的光学非线性系数的大小。因而我们可以说, 低场下的调制谱对材料三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 提供了测量的一种方法。只是由于在临界点附近

调制谱有锐的结构, 通过拟合、分析可以准确地定出临界点的带隙, 因而长期以来人们主要用它来确定材料的电子结构, 而很少用来研究材料的非线性系数等性质.

基于上述原理, 我们进一步作如下分析. 通过 K-K 关系, 可利用下述公式

$$\Delta\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \int_0^\infty \left[\frac{\Delta R}{R}(\omega') - \frac{\Delta R}{R}(\omega) \right] \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3)$$

以及

$$\Delta\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\kappa}{n_0} (3n^2 - \kappa^2 - n_0^2) \frac{\Delta R}{R} + \frac{n}{n_0} (n^2 - 3\kappa^2 - n_0^2) \Delta\theta \quad (4)$$

其中 $\Delta\theta$ 为反射位相变化受到的调制; n_0 为不吸收的环境介质的折射率; n 和 κ 为所测样品复折射率的实部和虚部. 原则上, 我们可由实验数据 $\frac{\Delta R}{R}(\omega)$ 求出 $\Delta\theta(\omega)$, 进而求出样品介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的相应变化 $\Delta\epsilon_2(\omega)$, 再根据 K-K 变换求出电场下静态介电常数的变化 $\Delta\epsilon_1(0)$, 即

$$\Delta\epsilon_1(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \Delta\epsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dE}{E} \Delta\epsilon_2(E) \quad (5)$$

再由 $\Delta\epsilon_1(0) = \chi^{(2)} F + \chi^{(3)} F^2 + \dots$, 求出相应的 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$.

需要说明的是, 公式(5)中涉及了全能量空间的积分, 而调制谱主要考虑了来自临界点附近的共振分量. 通过(5)式的展开可以求得第 i 个临界点结构对 $\Delta\epsilon_1(0)$ 的贡献

$$\Delta\epsilon_{ii}(0) = \frac{2}{\pi} \int_{E_{ci}}^{E_g} \frac{dE}{E_g} \left[1 - \frac{E - E_g}{E_g} + \frac{(E - E_g)^2}{E_g} + \dots \right] \Delta\epsilon_{2i}(E) \quad (6)$$

积分范围限于第 i 个临界点附近, 所以实际得到的是第 i 个临界点对 $\Delta\epsilon_1(0)$ 的贡献, 也就是说, 我们可以很方便地求出各临界点对直流 Kerr 系数的贡献, 这一点对器件的应用是很方便实用的.

我们采用这一方法对掺杂浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型 GaAs 体材料进行了测量. 测量装置采用传统的电解液调制反射(EER)的方法^[3], 电解液采用有机溶液, 支持电解液为四氟硼酸四丁基铵, 浓度为 0.1 mol/L , 溶剂为乙腈(CH_3CN). 溶液中添加浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氧化还原铁(二茂铁), 由于其吸收和释放载流子的能力非常强, 可有效地阻止溶液对样品的腐蚀, 保证了长时间测量表面电势的稳定, 从而使多次测量有很好的重复性. 实验采用固定交流调制电压 V_{ac} ($V_{ac} = 0.2 \text{ V}$)的方法, 改变样品上所加的直流偏置电压 V_{bias} , 在表面势垒区完全耗尽模型近似下, 可获得样品表面的最大电场 F^M .

实验结果如表 1 所示:

表 1

V_{bias}/V	- 0.3	0	+ 0.3	+ 0.6	+ 0.9	+ 1.2
$F^M/(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	1.08×10^5	1.418×10^5	1.689×10^5	1.919×10^5	2.126×10^5	2.315×10^5
$F_{ac}^M/(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	0.268×10^5	0.198×10^5	0.166×10^5	0.146×10^5	0.132×10^5	0.121×10^5
$\Delta\epsilon_1(0)/\text{esu}$	1.967×10^{-4}	1.759×10^{-4}	2.257×10^{-4}	2.044×10^{-4}	2.592×10^{-4}	2.892×10^{-4}

由 $\Delta\epsilon_1(0) - F_{dc}^M$ 的依赖关系, 可以求得 $\chi^{(3)} \sim 1.41 \times 10^{-10} \text{ esu}$. 此数值基本上与其它方法测量所报道的结果一致^[4, 5].

3 半导体量子点的电吸收

对量子阱和量子点等半导体低维结构, 已开展了一系列调制光谱的研究, 包括电调制反射、电吸收及以电调制机制为基础的光反射调制谱等^[6]. 由于量子受限 Stark 效应(OCSE)的存在, 理论上预言了量子点非线性系数大大增强, 有很好的电光效应.

虽然 Stark 效应和 Franz-Keldysh 效应引起的调制机理有所不同, 使低维结构和体材料的调制光谱的线形也有所不同, 但在量子阱中, 低场下 $\Delta\epsilon$ 的变化同样与外电场 \vec{F} 的平方成正比^[7].

与体材料类似, $\frac{\Delta R}{R}$ 的幅度也表征了材料非线性极化率的大小, 因而前面对体材料的分析, 基本上也适用于低维(二维、一维和零维)结构, 事实上, 量子阱和超晶格等低维材料的调制谱信号远大于体材料中的调制谱信号, 这本身就说明了低维结构光学非线性增强效应, 也从一个侧面表明了调制光谱是检测、比较量子点非线性光学性质强弱的一个方便、直观的测试方法.

从我们自己的工作和已发表的关于玻璃基质中的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 量子点的电吸收调制光谱结果来看^[8,9], 量子点的调制信号很强, 同时当量子点半径由 6.2nm 逐渐减小至 1.7nm 时, 电吸收的幅度 $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ 发生了近三个数量级的变化(由 0.17 减小至 0.35×10^{-3}). 我们认为, 调制信号的幅度反映了通过电调制改变材料的介电函数的能力大小. 因此尺寸变化时, 调制谱有相当高的分辨本领来比较其非线性极化率的大小, 并可据此仔细研究不同尺寸、不同环境、不同制备条件等因素引起非线性极化率的大小及可能的机制, 从而为探索其相关的应用创造了条件.

4 结论

电调制谱本质上是对材料非线性光学性质的一种测量, 它可在室温下方便地得到材料光学常数随电场的变化情况, 从而提供有关材料的光学非线性的信息. 特别是量子点等微结构中光学非线性大大增强, 调制光谱信号随量子限制效应增大而大大加强, 因而为非线性极化率的研究提供了简单和有效的测量研究方法.

参 考 文 献

- [1] F. H. Pollak, in *Handbook on Semiconductor*, edited by M. Balkanski (North-Holland, New York, 1994)
- [2] D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, 1973, **37**: 418.
- [3] Yao Liu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**: 312.
- [4] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**: 1429.
- [5] J. J. Wynne and N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 1969, **188**: 1211.
- [6] Guang Mei, S. Carpenter and P. D. Persans, *Solid State Commun.*, 1991, **80**: 557.
- [7] R. Enderlein, D. S. Jiang and Y. S. Tang, *Phys. Status Solidi B*, 1988, **B145**: 167.
- [8] Guang Mei, S. Carpenter, L. Felton *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, 1992, **B9**: 1394.
- [9] K. Stokes and P. Persans, *Phys. Rev.*, 1996, **B54**: 1892.