

电解液电反射谱技术及其应用

薛 大 中

(天津技术物理研究所)

姚 琪

(北京化工学院)

在固体物理学领域中，调制光谱学发展最快。调制光谱主要是指电解液电反射、压电反射、热反射和波长调制反射这类调制谱技术，它用于研究固体表面和单元、两元、三元半导体材料的能带结构。

在光学频率相当于 $E_1, E_1 + \Delta E_1$ 的频带，存在半导体吸收和反射系数的变化，当外加交变电场时，在反射率发生微小变化处会产生增强的光学结构，这种电场调制技术称为电反射谱技术。将半导体样品放在电解液池内，在样品表面加交变电场，可以测定电反射谱，这种方法称为电解液电反射(EER)谱技术。

1958年，Franz 与 Keldysh^[1,2] 曾理论上预言了在均匀电场中光学吸收边的变化。1964年，Seraphin 首先进行 EER 的实验工作^[3]，1967年，Ludeke 和 Paul 测得 CdTe 的 EER 谱具有很高的分辨率及明显而又狭窄的谱结构^[4]，这就为研究固体的电子能带结构开辟了一个新领域。

近十五年来，EER 谱技术的理论与实验工作都取得了较大的进展。Aspnes 等人提出弱电场三阶微商电解液电反射理论，从而实现了调制光谱的定量分析，使得确定临界点能量和有效质量等能带结构参数成为可能。与此同时，二十年来，大量实验数据提供了各种半导体能带结构的资料。EER 谱技术已发展成为一门新的、高分辨率的固体光谱学，在固体物理研究中起着重要的作用。

一、三阶微商调制光谱理论

1. 调制光谱学

用调制或求微商的方法可以大大增强与临

物理

界点有关的光学结构。光学常数有介电函数、反射率、透射率等，调制光谱学通过外部微扰(电场、压力、温度等)来研究固体未微扰介电函数的变化规律。

2. 微商调制光谱学

除电场调制外，其它调制是一阶微商调制。Cardona^[5]，Batz^[6] 和 Balslev^[7] 等人分别建立了一阶微商调制光谱的理论基础。

在一阶微商调制光谱理论中，晶格周期性保持不变。在倒易晶格矢量中，动量仍是好量子数。一般地说，以能量间隙为尺度，阈能的变化非常小，微扰对介电函数引起的变化可用未微扰介电函数的一阶微商近似表示，这样，虽然阈能随微扰变化，光学跃迁仍保持竖直方向。

自由电子的哈密顿量 $H_0 = p^2/2m$ ，在任何平移中不变，其动量 $p = \hbar k$ 严格守恒，能带结构为抛物线，用方程 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ 表示。因为光子动量小到可以忽略，所以在一阶近似下，这个系统中光子不可能被吸收。若光子被电子吸收，则与光子能量 $E = \hbar\omega$ 相应的电子动量将显著变化。所以在一阶光学跃迁中，能量和动量不可能都守恒。

晶体内电子的哈密顿量 $H_0 = p^2/2m + V(r)$ ，仅在按晶格周期平移时保持不变。这样只要应用倒易晶格矢量以满足动量守恒定律，光子吸收就可在一阶微扰中实现。在能带结构图中，光学跃迁将以垂直线形式出现，如图 1 上部所示。

另一方面，对电调制光谱来说，微扰 $H' = e\epsilon r$ 在调制中破坏了电场方向哈密顿量的平移不变性，使电反射复杂化。沿电场方向，被加速电子的动量不再是好量子数。与一阶微商调制光谱不同，电场调制光谱不是一阶微商调制

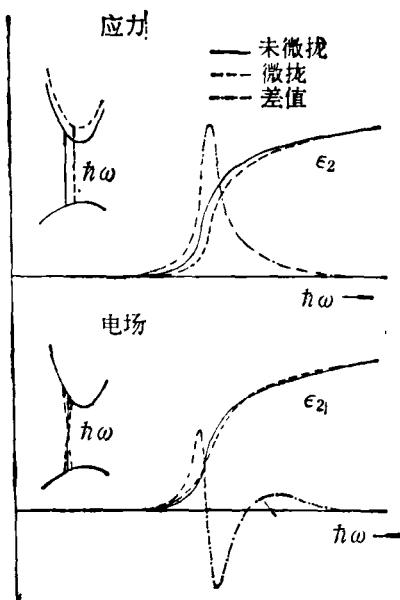


图 1 一阶微商调制过程(上部)和电场调制(下部)
介电函数虚部的变化^[4]

光谱,晶格周期性不能保持不变。

由于上述情况,未微扰晶体中一个电子的布洛赫函数成为混合的,它等效于把前面提到的垂直跃迁,分解为图1下部所示的有限范围的初态和末态间的跃迁。若电场不太强,未微扰波函数的混合将限于在原来的允许垂直跃迁附近的那些波函数。光学常数模糊不清的结果使谱的差值更加复杂,如图1下部所示,差值已经改变符号,因此差值只能用未微扰介电函数的高阶微商近似表示。图1下部的两个经过零的交叉点是三阶微商的特征。

借助于动量空间波函数混合的平均效应,可以理解弱场电反射的三阶微商特性。在 $t=0$ 对一个能带电子加入微扰时,考虑电子能量对时间的相关性。如保持其周期性,则在作为时间函数的平均能量的泰勒展开式中,微扰只使零阶(常数)项 $E_s (= \hbar\omega_s)$ 或展宽系数 Γ 产生一个不连续的变化。电场微扰时能带电子被不连续加速,不连续性出现在二阶(或二次)项中。变换到频率域来检验 $\mathcal{E}(\omega)$ 对 ω 的相关性,发现 E_s 或 Γ 零阶项的微小不连续性将引起 $\mathcal{E}(\omega)$ 的一阶项变化(一阶微商谱)。同理,加速二阶项的微小不连续变化将导致 $\mathcal{E}(\omega)$ 的三阶

变化(三阶微商谱)。只要每次散射前由电场加速产生的能量的平均变化和由寿命扩展产生的本征不确定性相比微不足道,上述结论就成立。

3. 弱场电反射理论

七十年初,Aspnes^[4,9] 等人完成了弱场电反射的理论工作。

前面谈到,除通常的能带间过程外,电场引起的平移不变性的消失在一个能带内导致加速过程出现。只有当能带内和能带间的过程都可用一阶微扰理论处理时,才能得到弱场电反射谱。微扰理论意味着每个过程存在两种特征能量——微扰特征能量和全系统特征能量。在电反射中,对于能带间的过程,微扰为跨越原胞的势能降落 $e\mathcal{E}a_0$,而考虑的一对能带间的能隙为 E_g 。微扰理论仅在 $e\mathcal{E}a_0 \ll E_g$ 的条件下适用。能带内过程的相当的特征能量是电-光能量 $\hbar\Omega$,定义为

$$\hbar\Omega = (e^2 \mathcal{E}^2 \hbar^2 / 8\mu_{\parallel})^{1/3} - [e^2 (\mathcal{E} \cdot \nabla_k)^2 E_{cv}(k)/8]^{1/3}, \quad (1)$$

式中 μ_{\parallel} 为沿电场方向导带和价带的带间约化质量,而 $E_{cv}(k)$ 为在 k 处的带间能量, $\hbar\Omega$ 为在均匀力场 $e\mathcal{E}$ 作用下,被加速的质量为 μ_{\parallel} 的粒子所具有的特征能量。当 $|\hbar\Omega| \ll \Gamma$ 时,微扰理论适用于能带内部过程。

电反射可分为三类,即弱、中、强场电反射,取决于这些特征能量的相对强度。表 1 归纳了这些电反射谱的定义和特征。在强场区, $e\mathcal{E}a_0 \sim E_g$,除考虑单电子能带内加速的贡献外,必须考虑包括电场引入的能带结构变化。用能带的 Stark 偏移选择定则的修正来识别强场极限。

对中场和弱场区可忽略带间过程。在 $|\hbar\Omega| > \Gamma$ 的中场区,在单能带近似情况下,介电函数的场致变化 $\Delta\epsilon$ 可由 Airy 函数卷积的准确计算获得^[10,11]。对一单能带对 c 和 v,借助用 $E_{cv}(k)$ 定义的一般能带结构, $\Delta\epsilon$ 的中场表示式为:

$$\Delta\epsilon^{ij}(\epsilon, \Gamma, E) \cong \frac{4\pi i e^2 \hbar^2 P_{vc}^i P_{cv}^j}{m^2 E^2} \times \left[\frac{2}{(2\pi)^3} \right] \int_{B.Z.} d^3 k \int_0^\infty dS e^{-rs}$$

表 1

范 围	微扰能量对系统能量		标识谱特征
	能带内 (长程相干)	能带间 (周期原胞)	
强		$\epsilon \mathcal{E} u_0 \sim E_g$ 能带结构修正	Stark 偏移 选择定则修正
中 (Airy 卷积) (Franz-Keldysh)	$ \hbar Q \geq \Gamma$	$\epsilon \mathcal{E} u_0 \ll E_g$	辅助 (Franz-Keldysh) 震荡指数吸收边
弱	$ \hbar Q \leq \Gamma/3$	能带结构不变	比例为 F^2 , 线性 形状不变

$$\times \exp[-i(E - E_{cv}(\mathbf{k}))s] \\ \times \{\exp[-i(\hbar Q(\mathbf{k}))s^3/3] - 1\}, \quad (2)$$

式中假定动量矩阵元与 \mathbf{k} 无关。 (2) 式相当于局部抛物线型能带近似。设能带结构为完全抛物线型, 这时(2)式可表示成闭合形式, 从而可得到 Aspnes 电-光表示式。中场区的实验识别特征是, 出现 Franz-Keldysh 振荡和在基本吸收边指数尾。

在用 $|\hbar Q| \ll \Gamma$ 表示的弱场条件下, 在指项 $\exp[-i(\hbar Q)^3 s^3/3]$ 显著改变前, (2) 式中寿命增宽项 e^{-rs} 将使被积函数截止, 于是有

$$\exp[-i(\hbar Q)^3 s^3/3] \\ = 1 - i(\hbar Q)^3 s^3/3 + \dots. \quad (3)$$

可将(2)式转换成渐近收敛积分, 而 $\Delta\epsilon$ 的首项与 \mathcal{E}^2 成正比 [因 $(\hbar Q)^3 \sim s^2$]。若 $|\hbar Q| < \Gamma/3$, 高阶项可略去, $\Delta\epsilon$ 的弱场表示式为

$$\Delta\epsilon''(\mathcal{E}, \Gamma, E) = \frac{8\pi e^2 \hbar^2 P_{cv}^i P_{cv}^j}{m^2 E^2} \left(\frac{2}{(2\pi)^3} \right) \\ \times \int_{B.Z.} d^3 k \frac{(\hbar Q)^3}{[E_{cv}(\mathbf{k}) - E - i\Gamma]^4} \quad (4a)$$

$$= \frac{(\hbar Q)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \epsilon''(\Gamma, E)] \quad (4b)$$

$$= \frac{e^2 \hbar^2 \mathcal{E}^k \mathcal{E}^l}{24 E^2} (\mu^{-1})^{kl} \frac{\partial^3}{\partial E^3} \\ \times [E^2 \epsilon''(\Gamma, E)]. \quad (4c)$$

(4b) 与 (4c) 式清楚地表示出未微扰介电函数 ϵ 及其场致变化 $\Delta\epsilon$ 之间的三阶微商关系。 (4c) 式也表示弱场电反射谱的实验特征, 它随外场二次方变化, 具有完全由晶体的本征性质确定的不变曲线形状。1972 年, Aspnes 用高分辨

率椭圆偏振法测得数据, 并计算了 Ge 中 E_1 与 $E_1 + \Delta E_1$ 跃迁非微扰介电函数的三阶微商, 还用实验证明弱场电反射谱的三阶微商性质^[22]。图 2 为实验与计算结果。

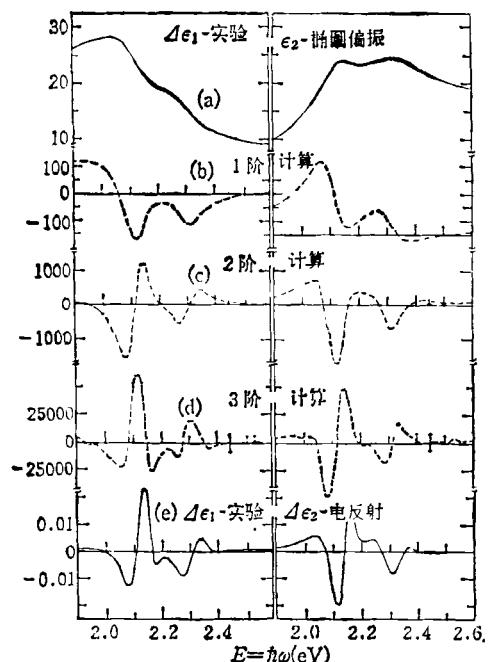


图 2 (a) 谱数据通过椭圆偏振对称实验获得; (b)-(d) 谱是通过对(a) 谱数据进行数学微分计算而获得的^[22], (b) 中 $E^{-1}(d/dE)(E^2\epsilon)$ 的单位为 eV^{-1} , (c) 中 $E^{-2}(d^2/dE^2)(E^2\epsilon)$ 的单位为 eV^{-2} , (d) 中 $E^{-3}(d^3/dE^3)(E^2\epsilon)$ 的单位为 eV^{-3} ; (e) 在 $F = 38$ $kVcm^{-1}$ 条件下, 电反射实验测量介电函数场致变化 $\Delta\epsilon$ 的实部和虚部

二、电解液电反射谱的实验方法

在电解液电反射 (EER) 谱技术中, 用频率

为 Ω 的周期性微扰 (电场) 影响固体的未微扰介电函数。微扰对反射率产生微小的交流调制 ΔR , 实验测得电反射信号为 $\Delta R/R$, 其中 R 是直流反射率。

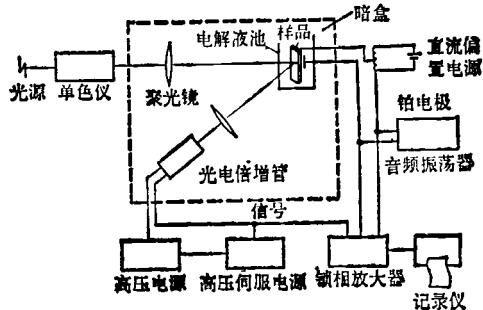


图 3 电解液电反射实验装置原理图

测定 EER 谱的实验装置如图 3 所示。从氩灯发出光通过单色仪，用一高质量透镜把光聚焦在样品的一部分上。样品浸没在装有电解液和铂电极的光学池中。用一个大透镜收集反射光并聚焦在光电倍增管上。音频振荡器产生约 1kHz 的调制电压，它还向锁相放大器提供参考信号。加直流偏压使样品处在完全耗尽的空间电荷区。

光电倍增管可用来检测两个光信号：和平均反射率 R 成比例的直流信号及与调制反射率 ΔR 成正比的频率为 Ω 的交流信号。光电倍增管的直流输出加在一伺服电源上，它调整管上的高压以保持输出恒定。在上述条件下，传给记录仪或计算机的锁相放大器输出电压与 $\Delta R/R$ 成正比。此法可自动修正由物质表面变化或入射光强变化引起的反射光强的任何起伏。若把样品装在 X-Y 载物台上，就可移动样品在其它位置测量，得到二维空间分辨的光谱。

三、EER 谱的分析——三点拟合法

Aspnes 于 1973 年提出如下公式^[9]:

$$\Delta R/R = \text{Re}(C_c C_{ex} C_{in} e^{i\theta} e^{i\Gamma} \Delta \epsilon^{ij}). \quad (5)$$

对弱场电反射， $\Delta \epsilon^{ij}(s, \Gamma, E) \sim \mathcal{E}^2$ 。在临界点附近的实际能带结构可用一抛物线模型代替。测得 EER 谱具有较简单的线性形状，即有

两个主要极值，对每个临界点，一个为正，一个为负。在一般的调制反射中， $\Delta R/R$ 用下式表示：

$$\Delta R/R = R_c(C e^{i\theta} \Delta \epsilon), \quad (6)$$

式中 C 和 θ 是幅度和相位因子，随 E 缓慢变化。

$\Delta \epsilon$ 具有谐振形式：

$$\Delta \epsilon = (E - E_g + iT)^{-n}, \quad (7)$$

式中 $n \geq 2$ 。三阶微商电反射谱满足这些准则， C 和 θ 分别确定线形的幅度和非对称情况， E_g 和 Γ 确定谱结构的能量位置和宽度。幅度因子仅为一比例常数，线性形状由 θ , n , E_g 和 Γ 确定， θ 看来有决定作用。图 4 表示在 2D (二维临界点 $n=3$), 3D (三维临界点 $n=5/2$) 简化抛物线临界点模型的线性形状时，各参数相互影响的情况。

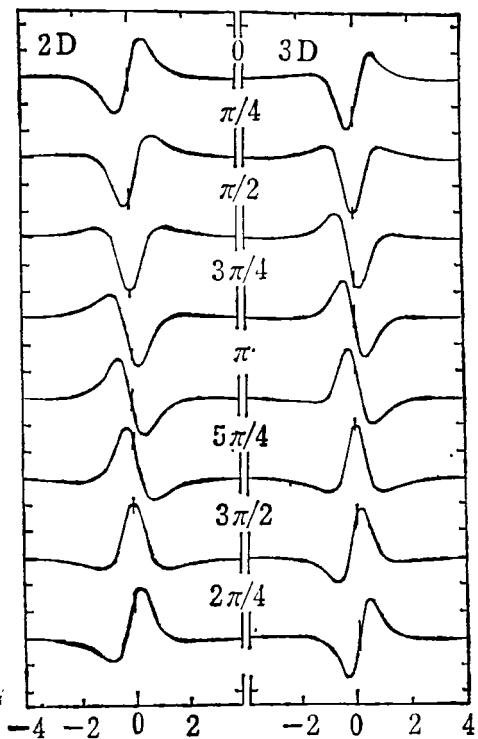


图 4 在二维 ($n=3$) 和三维 ($n=5/2$) 简化抛物线临界点模型中， $\Delta R/R$ 随相位角不同时各种线性形状 (曲线是在 $E_g=0$, 单位宽度 $\Gamma=1$, 单位能量 $E=x$ 条件下通过计算得出的，能带间隙位置用竖直线表示)

不论值如何，能隙总是在两个极值之间，两个极值的宽度几乎是一常数。从这些曲线的形

状容易获得 E_g 和 Γ 。之所以能从实验曲线直接确定 E_g 和 Γ , 关键在于正负极值绝对值之比能唯一地确定 θ 。确定 θ 后, 就可根据图 4 所示的曲线, 使 Γ 与正、负极值间的能量差精确地相关, 并能在两极值间精确地确定能隙 E_g 的位置。曲线参数能否很好地拟合, 主要取决于基线和两个起决定作用的峰值, 预计采用由理论到实验的三点拟合法可以确定 E_g 。由理想的弱场 EER 谱, 用最小二乘法拟合简单的理论 [$\Delta\epsilon = (E - E_g + i\Gamma)^{-n}$, $n \geq 2$], 可精确确定 E_g 。若定义三点比率为

$$\rho = -(\Delta R/R)_B / (\Delta R/R)_A, \quad (8)$$

这里 A, B 各表示弱场 $\Delta R/R$ 谱中较低和较高能量特征峰。若 A 峰和 B 峰位置各为 E_A 和 E_B , 则 E_g 可用下式表示:

$$E_g = E_A + (E_B - E_A)f(\rho). \quad (9)$$

能带展宽系数为

$$\Gamma = (E_B - E_A)g(\rho). \quad (10)$$

(9), (10) 二式中的三点定标参数 $f(\rho)$ 和 $g(\rho)$ 对(7)式中的三种不同 n 值的函数曲线由图 5 给出。

三点法在确定如黄铜矿型合金、两元半导体合金、层状化合物、非晶材料等新材料的能隙时很有效, 因为它们的光学常数可能未知。一般地说, 尤其是在弱场 EER 谱中每个临界点显示一正一负极值, 由(6)和(7)式得谐振线公式:

$\Delta R/R = R_c [C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}]$, (11)
式中,

$$(E - E_g + i\Gamma)^{-n} \\ = [(E - E_g)^2 + \Gamma^2]^{-\frac{n}{2}} e^{-in\phi}, \quad (12)$$

$$\phi = \tan^{-1}[\Gamma/(E - E_g)], \quad (13)$$

$\Delta R/R$ 可写成

$$\Delta R/R = R_c \{ C [(E - E_g)^2 + \Gamma^2]^{-\frac{n}{2}} e^{i(\theta-n\phi)} \}. \quad (14)$$

因 $e^{i(\theta-n\phi)} = \cos(\theta - n\phi) + i \sin(\theta - n\phi)$,

$$\Delta R/R = \frac{C \cos(\theta - n\phi)}{[(E - E_g)^2 + \Gamma^2]^{\frac{n}{2}}}. \quad (15)$$

(15) 式表示 $\Delta R/R$ 为 E_g, Γ, θ, C 的函数,

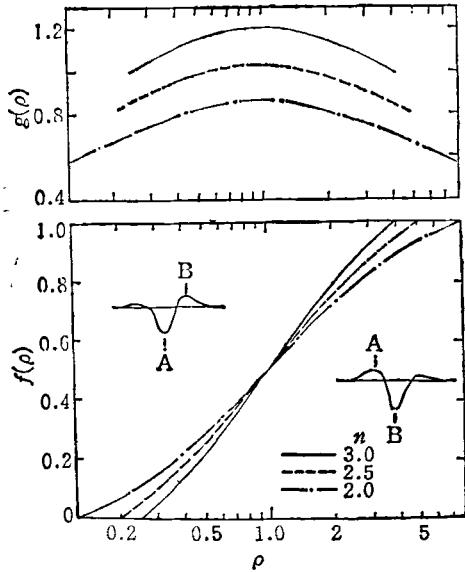


图 5 一阶微商激子 ($n = 2$), 三阶微商三维空间 ($n = 2.5$) 和二维空间 ($n = 3$) 各自的临界点线性形状, 在确定临界点能量和展宽系数时 $f(\rho)$ 和 $g(\rho)$ 的函数曲线 (ρ 为非对称率, $\rho = -\Delta R_B / \Delta R_A$)

经数学处理, 这些参数可与 EER 谱一起获得, 若用计算机处理数据, 则很简单、方便。

四、EER 谱技术的若干应用

EER 谱技术在实际应用中具有一系列的优点。它比较快速和简便, 能在室温条件下进行测量, 对样品无机械损伤, 且灵敏度高, 分辨率也好。它从作为一种新的实验方法出现以来, 在固体物理和半导体材料实验中得到广泛的应用。

六十年代后期, Cardona 等人研究了 n 型 Si 和多种二元半导体的 EER 谱, 还有人研究金属、绝缘体、铁电和顺磁材料的 EER 谱。

七十年代以来, 随着 Aspnes 等人提出弱电场三阶微商电解液电反射谱理论的完善, 计算机处理实验数据的应用, 使 EER 谱技术用于精确测定新型半导体材料的能带结构。Pollak 等人用 EER 谱技术研究了多种三元半导体的组分^[13]和载流子浓度^[14]。最近 Martinez 等人用 EER 谱技术研究了 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的腐蚀和解决方法^[15], Amirtharaj 等人研究了 2H-MoSe₃

EER 谱^[16], Lukes 等人测定了 SnS 的 EER 谱^[17], 贾刚测定了 GaAs 的电解液电场调制椭圆偏振光谱^[18]。大量的实验数据提供了各种单元、二元、三元半导体新材料的能带结构资料。

实际使用的材料往往不是理想的完整晶体, 晶体内部存在的杂质和缺陷对这种材料性能影响极大, EER 谱实验方法为研究这些杂质和缺陷提供了有力的研究手段。Pollak 等人使用区域扫描 EER 谱仪测定 $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $Ga_{1-x}Al_xAs$, InS_xSb_{1-x} , $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 等三元半导体材料剖面杂质和缺陷分布^[19], Brown 等人测定在 GaAs 衬底上用离子注入法注入 Be, Si, Se 杂质后的剖面分布^[19]。Raccah 等人测定 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的 EER 谱和 ASE 谱(自动扫描椭圆偏振谱)^[20], 并讨论了由于调制电场的存在, 晶格中缺陷的压电效应和极化偏振作用, 使得电解液反射谱受晶格缺陷的影响比椭圆偏振谱更大。

由于 EER 谱可以简单地用未微扰介电函数的三阶微商来表示, 三阶微商的线性大大增强了临界点的特征, 抑制了本底效应, 能精确地计算带间跃迁能量, 而不用研究材料的光学常数和 Kramers-Kroning 分析, 因此 EER 谱技术比压电反射、热反射和波长调制反射等其他调制技术得到更为广泛的应用。但是 EER 谱法要使用电解液, 受到其沸点和冰点的温度影响和对样品腐蚀等问题的限制, 这些问题有待

进一步解决。

参 考 文 献

- [1] W. Franz, *Z. Naturforsch.*, **13a**(1958), 484.
- [2] L. V. Keldysh, *Soviet Phys.* **7**(1958), 788.
- [3] B. O. Seraphin, in Proc. 7th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Paris, Ed. M. Hulin, (1964), 165.
- [4] R. Ludeke and M. Poul, in Proc. Intern. Conf. 2-4 Semiconducting Compounds, Eds., R. I. Providence, D. G. Thomas, (1967), 123.
- [5] M. Cardona, in Solid State Physics, Suppl. Modulation Spectroscopy, Eds., F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, **11**(1969), 209.
- [6] B. Batz, in Semiconductors and Semimetals, Eds., R. L. Willardson and A. C. Beer, **9**(1972), 316.
- [7] I. Balslev, in Semiconductor and Semimetals, Eds., R. L. Willardson and A. C. Beer, **9**(1972), 403.
- [8] D. E. Aspnes and J. E. Rowe, *Solid State Commun.*, **8**(1970), 1145.
- [9] D. E. Aspnes, *Surface Sci.*, **37**(1973), 418.
- [10] D. E. Aspnes, *Phys. Rev.*, **147**(1966), 554.
- [11] D. E. Aspnes, *Phys. Rev.*, **153**(1967), 153.
- [12] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Letters*, **28**(1972), 168.
- [13] F. H. Pollak et al., *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4216.
- [14] F. H. Pollak et al., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 5357.
- [15] A. L. Martinez et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1982), 157.
- [16] P. M. Amirtharaj et al., *Solid State Commun.*, **41** (1982), 581.
- [17] F. Lukes et al., *Solid State Commun.*, **45**(1983), 445.
- [18] 贾刚, 半导体学报, **5**(1984), 40.
- [19] R. L. Brown et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2950.
- [20] P. M. Raccah et al., *Phys. Rev. Letters*, **53**(1984), 1958

《物理》1985年第12期内容预告

分子生物学的成就和量子生物学的发展(陈润生);生物电介质物理学进展(甄炳炼等);计算机代数与物理学(张春霆);半导体光学双稳态(王威礼);固体中超声波的非线性畸变(王耀俊);刃位错可以作为晶体生长的台阶源吗?(刘光熙);环境物理污染现状及其控制对策(方丹群等);电致伸缩效应及其应用(王

虹);一种新的倍压方式(李银安等);在 CT-6B 托卡马克上用 HCN 激光测量(李文莱等);集成电路技术的一些物理限制(马俊如);电子散射效应对电子束光刻的影响(孙毓平);卡诺定理的发现及它的研究方法(秦允豪);格术光学——古代成象论的高峰(李志超);导体表面电荷密度与曲率关系的探讨(刘坤模)。