

密级: ()



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

半导体低维结构中自旋/能谷特性及其调控的实验研究

作者姓名: 王刚

指导教师: 刘宝利 副研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

研究所: 中国科学院物理研究所

2013 年 5 月

Study on the Properties and Manipulation of Spin/Valley in
Semiconductor Low-Dimensional Structures

By
Gang Wang

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science
Institute of Physics, Chinese Academy of Science
May, 2013

摘要

自旋电子学在传统电子学所使用的电子电荷自由度的基础上,考虑了电子自旋自由度,近年来取得了长足发展。基于类似的思路,以电子在固体材料中的能谷自由度为研究对象的能谷电子学,近五年来也处于高速发展中。自旋电子学和能谷电子学主要的研究目的是利用自旋/能谷自由度为信息载体,最终以自旋或能谷自由度代替传统电子学中使用的电荷自由度,具有广阔的应用前景。探索新型电子器件的研究包含丰富的物理内容,同时为实现新一代自旋/能谷电子学器件奠定基础。深入研究半导体材料中自旋、能谷极化的弛豫机制,采用外界物理条件实现对相应自由度的调控是这一领域非常重要的研究内容。本论文的研究以时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱、瞬态自旋光栅和稳态的偏振分辨荧光光谱技术作为主要实验手段,同时以半导体微纳加工技术、电子学测量和低温磁场设备作为辅助,对半导体材料中电子自旋、能谷自由度进行研究。主要的研究内容与成果如下:

1. (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中电场调控自旋弛豫和自旋输运的实验研究

我们对 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱施加垂直方向的电场,使样品中自旋寿命被极大地延长。在此基础上,采用瞬态自旋光栅实验技术,对不同电场强度下自旋输运性质进行研究。测量得到不同电场强度下自旋扩散系数,结合自旋寿命的信息,我们在实验上首次证实了外加电场对自旋扩散长度的调控。通过外加电场使自旋扩散长度由 $0.9\mu\text{m}$ 增加到 $1.8\mu\text{m}$ 。通过拟合能够同时得到样品的 Dresselhaus 和 Rashba 系数分别为 $18\pm 2\text{eV}\cdot\text{\AA}^3$ 和 $7\pm 1\text{e}\cdot\text{\AA}^2$ 。

我们采用窄量子阱样品,进一步尝试在更高温度下进行相关实验研究。结果表明,在 250K 下,外加电场仍然可以有效地对样品中的自旋弛豫进行调控。

2. 立方相 GaN 中自旋动力学和动态核极化的实验研究

我们在低温区域,研究了立方相 GaN 在垂直磁场下的自旋弛豫。当磁场小于 1T 时,观察到负时间延迟位置 TRKR 信号随外加磁场增加迅速增大。通过实现立方相 GaN 中的动态核极化过程,从实验上证实低温下自旋现象来源于束缚于施主能级的激子态,并且自旋弛豫主要由超精细相互作用引起。实验测得立方

相 GaN 典型的施主动态核极化磁场在~10mT 量级。

3. 单层、双层 MoS₂ 中能谷自由度的实验研究

我们在实验上观察到圆偏振光激发单层 MoS₂ 情况下，其荧光呈现圆偏振极化，证实了理论合作者预言的能谷依赖的光学跃迁选择定则。

通过单轴应变，我们首次实现对单层、双层 MoS₂ 荧光圆偏振极化度的调控。随着单轴应变的增加，单层、双层 MoS₂ 荧光圆偏振极化度明显减小，在施加 0.77%应变时，双层 MoS₂ 中圆偏振极化度完全消失。我们还研究了在不同单轴应变下 Raman 光谱性质，发现随着应变增加， E_{2g}^1 模式向低频移动显著，并首次观察到了该模式在一定应变下简并解除的现象。与此同时，我们在实验上首次较全面地给出了单层、双层 MoS₂ 样品中主要跃迁过程的能量随着单轴应变的变化，相应的结果与理论计算吻合。

关键词： 自旋电子学，能谷电子学，自旋输运，时间分辨 Kerr 旋转，量子阱，超薄层

Abstract

Besides the charge of the electron used in traditional electronics, the spin of the electron has been taken into account in the field of Spintronics and the control of electron spin has attracted great of attention in recent years. Similarly, Valleytronics, which explores the valley degree of freedom in the solid state materials, is also in the stage of the rapid development over the last five years. The main object in the fields of Spintronics and Valleytronics is to utilize the spin and valley degrees of freedom as the information carriers to replace/combine the electric charge in the potential applications. The study of novel electronic devices consists of abundant phenomena of physics and provides the physical foundation of developing the next generation of electronics devices. The main target in those research fields is to understand the relaxation mechanisms of spin/valley in semiconductor materials and how to manipulate the spin/valley degrees of freedom. In this thesis, the spin and valley degrees of freedom in semiconductor materials are investigated utilizing the time-resolved Kerr rotation(TRKR), transient spin grating, polarization-resolved Photoluminescence(PL) techniques.

The main results are following:

1. The electrical control of spin relaxation and transport in (111)-oriented GaAs/AlGaAs quantum well.

The electron spin lifetime in (111)-oriented GaAs/AlGaAs quantum well is significantly extended by applying an external electric field along the growth direction. And then, the spin transport properties under different electric field is also investigated using the transient spin grating technique. Through the measurements of the spin diffusion coefficient and spin lifetime under different electric fields, the electrically tunable spin diffusion length was demonstrated experimentally. The spin diffusion length increased from 0.9 μm to 1.8 μm when the external electric field change from 0 to -5V. By fitting the experimental data, the Dresselhaus and Rashba coefficients of the sample was obtained at the same time. The coefficients of

Dresselhaus and Rashba are $18 \pm 2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ and $7 \pm 1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^2$, respectively.

In the sample of narrow quantum well, the spin dynamics is investigated at higher temperature. It turned out the spin lifetime can be extended effectively by external electric field at 250K.

2. Spin dynamic and dynamic nuclear polarization(DNP) in cubic GaN.

The spin dynamic of cubic GaN is investigated under perpendicular magnetic field at low temperature. The rapidly increased signal of TRKR at negative delay time was observed with increasing magnetic field with the magnetic field less than $\sim 1 \text{ T}$. By the realizing of DNP in cubic GaN, that the spin-related phenomena arise from the bound excitons at shallow donors is demonstrated at low temperature and the hyperfine interaction is the dominant spin relaxation mechanism at low temperature. The typical nuclear magnetic field from DNP is $\sim 10 \text{ mT}$.

3. The study of valley degree of freedom in monolayer and bilayer MoS_2 .

The circular polarization of PL was observed under circularly polarized excitation in monolayer MoS_2 . This observation demonstrated experimentally the valley-selective circular dichroism in monolayer MoS_2 .

The manipulation of circular polarization of PL was first realized in monolayer and bilayer MoS_2 under uniaxial strain. The circular polarization of PL decreased with applied strain in both samples. The circular polarization of PL in bilayer MoS_2 vanished totally under the strain of $\sim 0.77\%$. The properties of Raman spectra are also investigated under different uniaxial strain. With the increase of strain, the E_{2g}^1 mode shifts to the low wavenumber and the remove of degeneracy was observed first time. Meanwhile, the change of bandgaps with applied strain is investigated experimentally in monolayer and bilayer MoS_2 . The results are in good agreement with the theoretical calculation.

Keywords: Spintronics, Valleytronics, Spin transport, Time-resolved Kerr Rotation, quantum well, ultra-thin layer

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论.....	1
第二章 半导体及其低维结构的光学性质.....	6
2.1 引言.....	6
2.2 半导体中的光学常数.....	6
2.3 直接带隙半导体的带间跃迁过程	8
2.4 半导体中非平衡载流子复合及弛豫过程.....	9
2.5 半导体低维结构的尺寸限制效应和光学特性.....	11
第三章 半导体中的电子自旋特性.....	14
3.1 引言.....	14
3.2 自由电子的自旋动力学.....	14
3.3 半导体中的自旋-轨道耦合和自旋弛豫机制.....	18
3.3.1 半导体中的自旋-轨道耦合	18
3.3.2 半导体中主要的自旋弛豫机制.....	19
3.4 GaAs中的电子自旋.....	22
3.4.1 能带结构及光学跃迁定则.....	22
3.4.2 不同晶向量子阱中的自旋弛豫.....	23
3.5 自旋探测的光学方法.....	25
3.5.1 时间分辨Kerr/Faraday旋转光谱.....	25
3.5.2 瞬态自旋光栅.....	27
第四章 光谱测量系统的建设.....	30
4.1 引言.....	30
4.2 光致荧光测量系统	30
4.3 显微偏振分辨荧光测量系统.....	33
4.3.1 光的偏振态描述	33
4.3.2 偏振分辨测量的实现	36

4.3.3 显微光谱测量的实现.....	40
4.4 角度分辨光谱测量系统.....	43
第五章 (111) GaAs/AlGaAs量子阱中电场调控自旋输运的实验研究.....	46
5.1 (111) GaAs/AlGaAs量子阱中的自旋弛豫和电场调控.....	46
5.2 电场调控自旋输运性质的研究.....	47
5.2.1 样品结构和实验配置.....	47
5.2.2 自旋输运的电场调控.....	48
5.2.3 Dresselhaus系数和Rashba系数的实验测定.....	52
5.3 高温区电场调控自旋弛豫.....	54
5.4 本章小结.....	59
第六章 立方相GaN中自旋动力学的实验研究.....	60
6.1 立方相GaN中的自旋特性.....	60
6.2 样品和实验配置.....	61
6.3 垂直磁场下立方相GaN中的自旋弛豫.....	63
6.4 立方相GaN中动态核极化的实验研究.....	67
6.4.1 超精细相互作用引起的自旋弛豫.....	67
6.4.2 立方相GaN在低温下的动态核极化.....	68
6.4.3 不同外磁场、激发功率、温度条件下的动态核极化过程.....	71
6.5 本章小结.....	74
第七章 单层MoS ₂ 中能谷自由度的实验研究.....	75
7.1 引言.....	75
7.2 单层MoS ₂ 中能谷依赖光学跃迁性质的实验验证.....	77
7.2.1 单层MoS ₂ 能带结构和能谷依赖光学跃迁性质的理论预言.....	77
7.2.2 样品制备和实验配置.....	79
7.2.3 偏振分辨光谱测量结果分析.....	80
7.3 单轴应变对MoS ₂ 能谷极化的调控.....	82
7.3.1 样品制备和实验配置.....	82
7.3.2 单轴应变对MoS ₂ 能谷极化的调控.....	84
7.3.3 单轴应变对MoS ₂ 能带结构的影响.....	89

7.4 电场对MoS ₂ 能谷特性调控的尝试.....	94
7.4.1 电极制备和表征.....	94
7.4.2 初步测量结果	96
7.5 本章小结.....	99
第八章 总结.....	100
参考文献	101
硕博连读期间发表的论文和专利.....	111
硕博连读期间获得的奖励.....	113
致 谢	114

第一章 绪论

近六十年来, 半导体工业的蓬勃发展强烈地改变了人们的日常生活。目前, 基于半导体的微电子学以电子电荷为载体, 通过电场调控来实现器件功能。1947年, 贝尔实验室成功实现了基于间接带隙半导体材料 Ge 的点接触式晶体管。此后, 速度慢、能耗大、寿命短的电子管开始逐渐退出历史舞台。上世纪六、七十年代, 硅基场效应管开始出现, 对电子行业产生深远影响。在基础研究方面, 能带理论的发展和完善, 使得人们对半导体材料中的电学性质有了更深入的理解, 在此基础上, 设计、实现了结构更加复杂、功能更加强大的半导体器件。随着半导体制造技术的不断进步, 芯片的集成度不断提升, 集成电路产业迅速发展, 成为现代信息社会的重要支撑。到 2006 年, 每 mm^2 的芯片面积上可以容纳一百万个晶体管, 并且其集成度的发展遵循摩尔定律[1, 2], 即每两年左右增加一倍。随着器件尺寸的不断减小, 目前的半导体器件已经进入介观领域, 相应的量子效应越来越明显。由此, 传统微电子学的进一步发展和突破需要对材料的新特性、量子力学的概念和原理进行探索。这样的需求催生了基于传统半导体材料的新概念、新学科的出现, 在此背景下, 自旋电子学、能谷电子学应运而生。自旋电子学被认为是一种非常具有应用前景的解决方案[3-5]。自旋电子学是研究如何有效控制固体中电子自旋自由度, 并在器件中利用自旋自由度与传统的电荷自由度结合或者取代电荷自由度完成器件功能。近几年来, 研究者还提出能谷电子学的概念[6-8]。在固体材料中, 载流子可以占据特定的多个能带极值点, 即能谷自由度, 可以通过电场、磁场、应力等调控载流子在能谷间的分布状态。对材料能谷自由度的研究, 有可能将信息编码到能谷, 从而实现新颖的能谷电子学器件。

自旋电子学的早期研究主要集中于金属磁性材料中, 称为磁电子学。代表性的突破为 1988 年巨磁电阻效应 (GMR) 的发现[9, 10]。此后, 在仅仅 6 年的时间里, 基于 GMR 效应的存储器件就实现了产业化, 带来了硬盘性能的革命性提升。Albert Fert 和 Peter Grunberg 也因 GMR 效应对技术发展的巨大贡献, 分享了 2007 年的诺贝尔物理学奖。随着对金属磁性材料中自旋特性的研究, 诸多新型的磁电子器件不断被设计实现, 走进人们的日常生活。磁电子学发展成熟, 也取

得了巨大的成功，但基于磁电子学很难制造出自旋晶体管等器件，因此不能实现光、电信号的放大和自旋电子学意义下的可编程微处理器。

半导体材料是现代微电子器件的重要支柱，半导体自旋器件与磁电子学器件相比，更易于与传统的微电子器件集成制造。半导体材料中电子自旋处于高度可调控的环境中，其有效 g 因子、有效质量、限制能量、浓度、迁移率等都可以通过材料结构设计、组分掺杂和成熟的半导体加工工艺进行有效的调控，因此被认为是设计、实现新型自旋器件的理想材料。

实现自旋器件需要解决的问题主要有：1) 产生自旋极化；2) 控制自旋极化；3) 自旋有效的传输；4) 自旋极化的探测。在半导体材料中，人们很早就采用光学方法对其中的自旋特性进行研究[11, 12]。对于一部分半导体材料，通过圆偏振光能够有效产生电子自旋极化，同时采用光谱技术可以方便地测量到相应的极化信息。早期的实验研究主要采用以连续光为光源的稳态光谱技术。随着锁模脉冲激光技术的发展，时间分辨光谱技术成为研究半导体自旋特性的有效方法。脉冲激光的时域宽度达到飞秒量级，非常适合对半导体中自旋相关的超快动力学进行研究。另外，半导体生长和微加工技术的快速发展，使得高质量的量子阱、量子线、量子点等新奇低维结构及其相关器件真正成为实验研究对象。由于上述有利条件，近二十年来，研究者对半导体中自旋现象进行了深入研究，其中重要的研究课题是自旋弛豫的机制确认和相应的自旋调控手段。这些研究对于半导体自旋电子学器件的设计制造具有非常重要的意义。

自旋弛豫过程是指初始的非平衡自旋极化受到外界环境的影响最终消失，这在自旋电子学的研究中具有核心意义。目前，在半导体材料及其低维结构中，主要的自旋弛豫机制已经基本确定，包括：EY 机制[13, 14]，DP 机制[15, 16]，BAP 机制[17, 18]和超精细相互作用[3, 19]。在 III-V 族和 II-VI 族半导体材料中，DP 自旋弛豫机制起着相当重要的作用，特别是在高温区域。由于材料晶格反转对称性缺失和自旋-轨道耦合的共同作用，导带电子自旋简并解除，产生正比于电子波矢 k 的自旋分裂。理论上，可以采用一个依赖于 k 的有效磁场对相应的自旋弛豫进行描述。非平衡的自旋极化绕这个有效磁场进动，由于有效磁场的随机性变化最终导致自旋弛豫。另外，外加电场同样可以引入作用于自旋的有效磁场，这就提供了一个非常有效的对自旋进行调控的途径。近年来，在采用外加电场对半

导体中自旋进行调控的理论和实验工作都取得了很好的结果[20-23], 为半导体自旋器件的实现奠定了基础。

在半导体自旋电子学的研究中, 一直在不断探索不同半导体材料的自旋性质和相应的应用前景。由于 GaAs 材料具有直接带隙和较大的自旋-轨道耦合强度, 可以通过光学方法方便地实现自旋的注入和探测, 在过去的研究中被广泛采用[3-5, 24]。在 GaAs 基的量子阱结构中, 由于量子阱生长方向不同, 最终的有效磁场形式产生差异, 给理论和实验研究带来了丰富的物理内容。研究人员广泛研究了该材料中的自旋属性, 发现了诸多与自旋相关的新奇物理现象。这可能为这类半导体材料原有的高速逻辑器件、高频器件、大功率器件和光电转换器件应用领域带来新的突破口。GaN 是一种应用广泛的宽禁带半导体材料[25, 26], 理论预言在掺杂 5%Mn 的情况下, 能够获得超过室温的居里温度[27], 这对于自旋电子学的实际器件应用有非常重要的意义。近年来对以 GaN 为代表的宽禁带材料中的自旋研究也广泛开展。在 GaN 中, 由于较大的带隙和较小的自旋-轨道劈裂能, 理论预言指出其中 DP、EY 弛豫机制很大程度被抑制, 相应的自旋寿命可能长达 100ns 量级[28]。与在 GaAs 体系中的实验研究相比, 目前在 GaN 中的实验研究还不是很充分, 在不同情况下自旋弛豫机制还需要进一步深入研究和理解。Si 基微电子器件一直在目前半导体工业中占有最重要的地位, 但由于其间接带隙结构, 光学方法注入自旋极化的效率非常低, 其中的自旋相关研究进展一直很缓慢。2007 年, Appelbaum 等人采用本征 Si 在低温下成功实现了自旋的电学注入、传输和探测[29]。此后, 在 Si 中的自旋相关研究进展迅速, 实现了长距离的自旋输运[30], 室温下的自旋调控[31]。这些研究使得传统的 Si 材料在自旋电子学的概念下焕发了生机[32]。

在新材料中, 研究者也在不断尝试与自旋相关的研究。自 2004 年石墨烯被制备得到[33]以后, 由于优良的电学和机械性能受到各领域研究者的极大关注。石墨烯由于具有高电子迁移率、门电压可控性和长自旋寿命的可能[34], 在自旋电子学领域也备受关注。目前, 这方面的研究已经取得了一系列的结果, 如在室温下石墨烯中电场调控的自旋输运和进动[35, 36], 观察到自旋弛豫的各向异性[37], 自旋漂移效应[38]和自旋注入的偏压依赖[39, 40]等。进一步研究发现, 石墨烯中自旋寿命在低温下可以长达纳秒量级[41, 42], 同时证实了在双层石墨烯

中 DP 机制同样起主导作用。这些研究丰富了自旋电子学的研究体系，同时也加深了人们对新材料的理解，拓宽了研究思路。

除了在自旋电子学方面的探索，研究者还提出基于石墨烯的能谷电子学器件设想。2007 年，Rycerz 等人[7]从理论上预言了基于石墨烯材料中能谷自由度的 Valley Filter、Valley Valve 器件，自此研究者对能谷电子学的研究给予了越来越多的关注。在能谷电子学的研究中，类似于自旋电子学，能谷极化的产生、调控以及探测仍然是关键的研究课题[43]。石墨烯虽然是一种优良的备选材料，但其纯净材料中能带不存在带隙，并且其能谷处于简并态，这对于能谷电子学的器件的设计和相应的光电领域应用是不利的。

从 2010 年起，过渡金属硫族化合物（形式为 MX_2 ，这里 M 可以代表四族元素如 Ti、Zr、Hf 等；五族元素 V、Nb、Ta 等；六族元素 Mo、W 等。X 为硫族元素，S、Se 或 Te。）的单层材料吸引了研究者的广泛兴趣[44-46]。这些化合物的体材料为层状组成，层与层间由 van der Waals 力连接，单层结构由 X-M-X 构成。其单层的能带中存在直接带隙，在布里渊区的对称的 K 和 K' 点存在两种属性的能谷，并且具有能谷依赖的光学跃迁选择定则，是实现能谷电子学非常理想的材料。对于这类材料，可以采用圆偏振光方便地产生能谷极化，并且采用圆偏振分辨光谱技术直接探测到材料中最终的能谷状态。近两年来，对单层 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 WS_2 和 WSe_2 的研究[47-50]进展非常迅速。目前，对能谷电子学的研究还处于刚刚开始阶段，很多物理问题还有待进一步探索，如能谷极化的弛豫机制和如何有效地对能谷极化进行调控。

本论文采用偏振分辨的稳态荧光光谱、超快磁光激光光谱技术对半导体材料中自旋、能谷自由度的弛豫机制和调控进行了研究，主要内容如下：

第一章 绪论，介绍本论文的研究领域，材料选取及目前的研究热点。

第二章 对本论文研究中涉及的半导体材料光学性质做简要介绍。

第三章 介绍半导体材料中电子自旋属性，包括自旋弛豫机制和主要的探测技术。

第四章 回顾了荧光光谱探测系统的搭建过程，主要包括偏振分辨光谱和角度分辨光谱探测系统。

第五章 介绍了在 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中电场调控自旋弛豫、自旋

输运的实验研究及其实验结果。

第六章 介绍了立方相 GaN 中自旋弛豫和动态核极化的实验研究及其实验结果。

第七章 介绍了在单层、双层 MoS₂ 中实现能谷极化及其调控的实验研究和实验结果。

第八章 对本论文的研究工作进行总结。

第二章 半导体及其低维结构的光学性质

2.1 引言

半导体光学性质研究的内容是辐射场与半导体材料的相互作用过程,它是获得材料多种物理性质和参数的重要途径之一[51, 52]。关于光与物质相互作用的研究一直是一个非常重要的物理课题,丁肇中先生在 2000 年国际工程科技会议的演讲中指出,“在科学上,光与物质相互作用的研究是最早的物理课题,公元前四世纪周朝墨子的著作中就有关于这方面的详细记载”。墨子的《经说下第四十三》中就写到“光至,景亡;若在,尽古息。”。墨子给出这样的结论:光线透过物体,物体的影子就会消亡,如果物体的影子存在,光线就被物体所终止(吸收或反射)。这里描述的就是物质对光的吸收、反射和透射现象[53]。在现代科学研究中,人们发展、完善了不同类型的光谱学方法,基于此可以获得半导体材料的能带结构、杂质缺陷态、声子结构、载流子行为等基本物理参数。

本论文的研究主要基于光学方法,因此,本章对相应的半导体及其低维结构光学性质做一个概述。

2.2 半导体中的光学常数

首先简单介绍最基本的半导体光学常数。除真空外,没有任何一种介质对电磁波是绝对透明的。当一束光照射到介质表面后,会发生反射、折射、吸收等现象。对这些现象通常用折射率、消光系数、吸收系数、反射率等来描述。半导体材料光学常数间的关系可以由经典电磁波理论得出。考虑电磁波在不带电、各向同性介质中传播的情况,麦克斯韦方程组为:

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \end{cases} \quad (2-1)$$

其中 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H}$, $\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}$ 。其中, ε_0 为真空介电常数, μ_0 为真空磁

导率, ε_r 为介质的相对介电常数, 对于光学波长, 取介质相对磁导率 $\mu_r=1$ 。由此可以得到介质中电场的波动方程:

$$\nabla^2 E - \sigma\mu_0 \frac{\partial E}{\partial t} - \mu_0\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (2-2)$$

现在考虑沿 z 方向传播的电磁波, 垂直 z 的电场分量表示为 $E = E_0 \exp[-i\omega(t - \frac{z}{v})]$, 其中 E_0 为 E 的振幅, v 为平面波沿 z 方向传播的速度。

带入波动方程得到

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0\varepsilon_0\varepsilon_r + \frac{i\sigma\mu_0}{\omega} \quad (2-3)$$

电磁波在真空中的传播速度与在介质中的传播速度的比值定义为该介质的折射率 $\tilde{n}$, 则有 $v=c/\tilde{n}$ 。其中 c 是真空中光速, 由此可得

$$\tilde{n}^2 = c^2(\varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0})\mu_0\varepsilon_0 = \varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (2-4)$$

当 $\sigma \neq 0$ 时, 折射率 $\tilde{n}$ 为复数, 取 $\tilde{n} = n + ik$ 。通常 $\tilde{n}$ 称为介质的复折射率, n 称为折射率, k 称为消光系数。由电矢量 E 和复折射率 $\tilde{n}$ 可以得到介质内部光强度 I 随传播距离 z 的变化, 即

$$I(z) = I_0 \exp[-\frac{2\omega k}{c} z] = I_0 \exp[-\alpha(\omega)z] \quad (2-5)$$

其中 I_0 是光在介质内 $z=0$ 处的强度, $\alpha(\omega)$ 为该材料的吸收系数, 表示在介质中传播 $1/\alpha$ 距离时, 光强度衰减到原来的 $1/e$ 。

对半导体材料采用光学手段进行研究时, 需要考虑相应的光学常数, 才能够准确估计实际激发样品的光场强度等信息。以本论文研究对象之一 GaAs 材料为例, 在室温下折射率 n 约为 3.7 (843nm) [54]。当光从空气中垂直入射到样品表面, 根据反射率的公式 $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ 可以知道约有 67% 的光进入样品。GaAs 对于这一波长光的吸收系数 α 在 10^4cm^{-1} 量级。实际光吸收主要发生在材料表面微米量级厚度内, 根据材料的光学常数和样品结构, 能够比较准确的估计出光激发的载流子浓度, 这对于准确理解半导体材料中的实验现象是有帮助的。

从上面的介绍中可以看出, 半导体光学常数依赖于光子的能量。同时, 半导体材料中的载流子激发状态也会反过来影响材料对特定波长或偏振态光的吸收。

这时光学常数的变化就反映了半导体材料中的特定物理属性。在第三章中，本论文中采用的时间分辨 Kerr 旋转探测技术，是基于材料被激发后其折射率依赖于光的偏振态。

2.3 直接带隙半导体的带间跃迁过程

在采用光学手段对半导体材料能带结构、电子态、自旋动力学等问题进行研究时，通常需要将半导体材料从低能态激发到高能态，或者说将半导体材料中的电子激发到非平衡态。采用光激发的方式方便快捷，不需要制备电极等辅助工艺，并且对材料没有损坏；另外，对于半导体材料，自旋的光注入效率高于电注入效率，因此在半导体自旋电子学的研究中，普遍采用光激发的方式。当特定能量的光子入射到半导体材料内部后，光子能量被吸收，电子从低能态跃迁到高能态，这些跃迁过程有带间跃迁、激子跃迁、子带间跃迁、和杂质中心有关的跃迁、自由载流子的带内跃迁、晶格振动态之间的跃迁和共振等。半导体材料按照其导带能量最低点和价带能量最高点在倒易空间（ k 空间）的相对位置关系，可以分为直接带隙半导体和间接带隙半导体。本论文主要涉及 GaAs、GaN 和单层 MoS₂ 光学研究，这几种半导体材料都是直接带隙半导体，这里我们着重介绍一下直接带隙半导体材料的带间跃迁过程。

直接带隙半导体材料导带最低点和价带最高点处于 k 空间同一位置。对于 II-VI 族和 GaAs、GaN 等大多数 III-V 族半导体材料，导带最低点和价带最高点

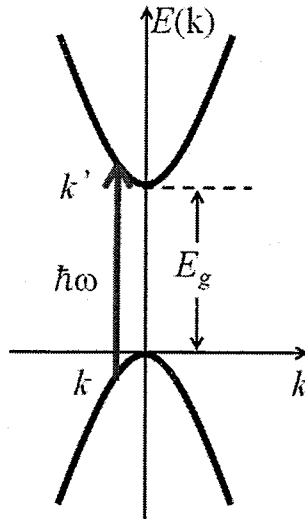


图 2.1 直接带隙材料跃迁过程示意图。

位于 Γ 点, 单层 MoS_2 位于 K 点。以如图 2.1 所示的能带结构示意图为例, 在直接跃迁过程中, 光子激发电子从价带 k 态跃迁到导带 k' 态, 不需要其他准粒子参与。在跃迁过程中满足能量守恒和动量守恒, 由于半导体材料禁带中没有的电子能态, 因此光子能量需要满足 $\hbar\omega \geq E_g$ 。一般半导体材料所吸收的光子, 动量远远小于能带中电子的动量。例如波长为 500nm 的光, 其动量量级为 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, 而能带中电子的动量量级是原子间距的倒数, 约为 $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-1}$ 量级。因此对于直接跃迁过程, 其动量守恒可以近似表示为 $k' \sim k$ 。

直接跃迁要求光子能量高于禁带宽度, 材料的吸收系数在禁带附近随能量增加迅速上升。对于间接带隙半导体材料, 由于动量守恒的要求, 其带间跃迁需要其它准粒子(如声子)的参与。间接跃迁属于二阶过程, 跃迁概率比直接跃迁小的多, 吸收系数通常小于直接跃迁并且吸收曲线的线型也有明显区别。实验上, 可以根据吸收边的形状来判断半导体带间跃迁的类别[51]。

2.4 半导体中非平衡载流子复合及弛豫过程

半导体中的电子被激发到达高能态后, 材料处于非平衡的激发态, 这种激发态总会通过弛豫或(和)复合回到基态。具体有三个过程:(1) 电子通过光子激发或其它激发方式由价带激发到导带, 产生非平衡分布的电子和空穴。(2) 激发产生的非平衡载流子通过与声子的相互作用, 释放能量, 弛豫到导带底或价带顶, 达到准平衡分布。(3) 电子和空穴通过辐射复合释放光子或者通过非辐射复合释放能量。

发光现象是半导体材料研究的一个非常重要的方面, 在本论文的研究中也是重要的研究手段之一。图 2.2 给出了半导体中几种常见的复合跃迁过程[51, 55, 56]。图中(a)部分 e-h 代表激发到导带的电子直接跃迁回到价带复合的过程, e-h 声子参与表示的是处于激发态的导带电子通过声子参与与空穴进行复合;(b)部分 D-h 表示导带中电子先弛豫到施主能级, 然后再与价带中空穴复合, e-A 表示价带中空穴先弛豫到受主能级上, 再与导带中的电子复合;(c)部分表示电子和空穴先分别弛豫到施主和受主能级, 再进行复合;(d)和(e)给出了多声子发射和俄歇复合这两种非辐射跃迁过程的示意图。

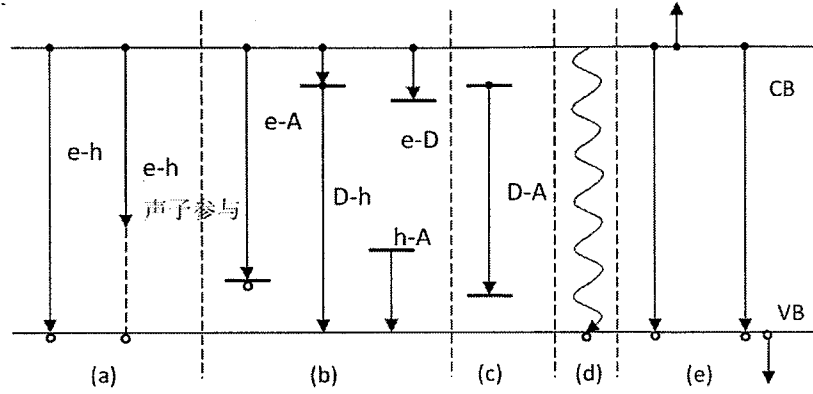


图 2.2 半导体中常见的复合过程。

在存在外部光激发情况下，半导体材料中以一定速率产生非平衡电子和空穴，同时非平衡载流子通过前面描述的途径复合，最终达到动态平衡。当外部光激发停止，非平衡载流子经过一段时间后消失，其在导带或价带中平均存在时间称为非平衡载流子的寿命，用 τ 表示。考虑在 $t=0$ 时刻，光照突然停止，此时半导体内部非平衡电子浓度 Δn 将随时间减小。非平衡电子寿命为 τ ，则 $\Delta n/\tau$ 就表示单位时间单位体积内复合消失的电子数目[51, 55]，即

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -\frac{\Delta n(t)}{\tau} \quad (2-6)$$

一般在小注入情况下认为 τ 是恒量，可以得到非平衡载流子浓度随时间的指数衰减规律

$$\Delta n(t) = \Delta n(0)e^{-t/\tau} \quad (2-7)$$

不同材料的非平衡载流子寿命不同，本论文中重点研究的 GaAs 材料通常寿命为 ns 量级，而质量较好的 Si 单晶中寿命可以达到 $10^3 \mu s$ ，Ge 单晶中寿命可以达到 $10^4 \mu s$ 。对于非平衡载流子寿命的测量可以采用电学方法，如直流光电导衰减法[55]。对于载流子寿命较短的情况，直流光电导衰减法受到电学响应时间限制，往往不能有效测量。随着锁模脉冲激光的使用，大大提高了人们对超快弛豫过程的探测能力，采用泵浦探测技术或时间分辨光致荧光技术可以准确得到 ps 量级非平衡载流子的寿命。

前面提到，导带中非平衡载流子的跃迁过程，除了有能够发射光子的辐射复合跃迁，还存在非辐射复合跃迁。在不同半导体材料或同种材料经过不同工艺处理、处于不同物理条件下，辐射复合和非辐射复合的概率也不相同，从而决定了

发光效率。通常用“内部量子效率” η_{int} 和“外部量子效率” η_{out} 来衡量材料的发光效率。内部量子效率 η_{int} 指，单位时间内辐射复合产生光子数与单位时间内产生的电子-空穴对的比；外部量子效率 η_{out} 指单位时间内发射到材料外部的光子数与材料内部单位时间内产生的电子-空穴对之比。在动态平衡情况下，电子-空穴对的产生率等于非平衡载流子通过辐射复合和非辐射复合两类途径的复合率。其中辐射复合率正比于 $1/\tau_r$ ，非辐射复合率正比于 $1/\tau_{\text{nr}}$ ，这里 τ_r 、 τ_{nr} 分别为辐射复合寿命和非辐射复合寿命。由此， η_{int} 可以写成[55]

$$\eta_{\text{int}} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{\text{nr}}} = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{\text{nr}}} \quad (2-8)$$

可见，当 τ_{nr} 远大于 τ_r 的情况下，才能够有效的把电子-空穴对转变成光子。另外，辐射复合产生的光子能否出射到材料外部还受很多因素制约，这也正是引入外部量子效率 η_{out} 的原因。在发光区域产生的光子，从半导体材料到达外部的过程中可能被再次吸收；另外由于半导体材料的折射率通常较高，除了大于临界角度的入射光子会被全反射外，即使垂直入射到界面的光子，也有一定比例被反射回半导体内部。因此，一般情况下传统半导体发光器件，如 GaN 基 LED，其效率通常较低。一种可能的解决方案是在器件设计中采用光子晶体或在表面制备粗化图形，以达到增加内部、外部量子效率，提高发光效率的目的[57-59]。

采用光学手段对半导体材料进行研究，激发光产生的非平衡载流子通常在很小的空间范围内。载流子在产生和复合的同时在空间上发生扩散。本论文研究中使用的瞬态自旋/浓度光栅技术，能够研究载流子浓度/自旋的扩散属性，这将在第五章中做具体介绍。

2.5 半导体低维结构的尺寸限制效应和光学特性

随着分子束外延技术的完善，半导体量子阱等低维结构的研究和应用迅速发展。当载流子的运动在一个或多个维度上被限制到德布罗意波长范围时，载流子的能级发生量子化，其能量只能取分立值，这被称为空间尺寸限制效应。半导体低维结构的实现为物理研究提供了新的研究课题，其中电子特征能量、态密度等都与半导体体材料有本质区别[60, 61]。基于这类微结构的器件具有更高的速度和更低的能耗。目前，发展成熟的量子阱材料已经广泛应用在实际器件、特别是

光电器件中。近几年提出的各种新型量子器件的设计和实施方案中，半导体低维结构也不断被运用。在这一节中，简要介绍半导体低维结构的能带结构、态密度特性、光学性质等，这里重点介绍量子阱结构。

量子阱通常采用窄禁带的半导体材料作为阱层。本论文中研究的 GaAs/AlGaAs 量子阱，采用的就是 GaAs 作为阱层，阱层两侧采用禁带较宽的 AlGaAs 作为垒层。能带在阱层和垒层的界面处发生突变，阱中电子的运动被限制在阱层的厚度内。对于无限深方势阱，若其限制方向沿 z 轴，电子在 z 方向的运动将受到限制，有 $k_z = n\pi/L$ ，其中 L 为阱宽。进一步可以得出阱中最小限制能为

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^* L^2} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0 (1\mu\text{m})^2} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) \left(\frac{1\mu\text{m}}{L} \right)^2 = 3.76 \times 10^{-4} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) \left(\frac{1\mu\text{m}}{L} \right)^2 [\text{meV}] \quad (2-9)$$

对于 GaAs 材料有效质量约为 $0.067m_0$ ，当阱宽 L 为 $1\mu\text{m}$ 时， E_1 只有 μeV 量级。一般碰撞增宽和热能 $k_B T$ 在 meV 量级，所以这样的阱宽情况下，分立能级基本是不可分辨的。当 L 为 15nm 时， E_1 达到 25meV ，这时量子化效应将清晰地呈现出来。

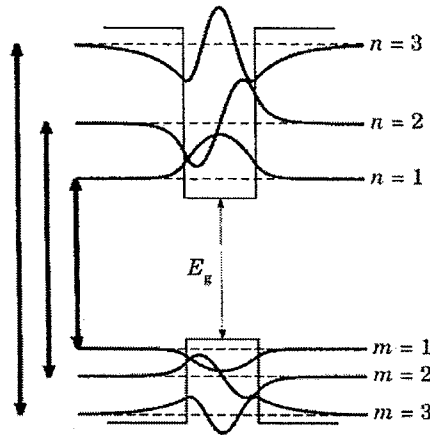


图 2.3 量子阱中分立能级间的跃迁示意图。

量子阱中的光学特性主要由导带和价带中的分立能级之间的跃迁决定。图 2.3 中表示的是量子阱导带和价带限制能级对应的波函数，其中 n 和 m 分别表示导带、价带能级量子数。图中标出主要的跃迁规则 $\Delta m - n = 0$ 。实际上由于量子约束会使得价带的某些能量简并解除，价带波函数变得复杂，许多 $\Delta \neq 0$ 的跃迁也是允许发生的；另外，量子阱中的量子约束效应使得电子-空穴的库伦相互作用

用增强,从而引起激子束缚能比体材料的大。一般情况下,在纯净的半导体体材料中,需要在极低温度下才能够观测到自由激子发光。在二维情况下,激子效应得到增强,在较高的温度下也可能观察到激子发光。在半导体低维结构中,激子的行为往往对材料的光学特性有重要影响。

当半导体材料的维度从体材料降低到二维、一维甚至零维时,其态密度也显著地发生改变。三维、二维、一维的态密度分别正比于能量的 $E^{1/2}$ 、 E^0 、 $E^{-1/2}$ 。对于零维的纳米结构,在确定的能量值只有自旋相反的两个态,其态密度为 δ 函数型。图 2.4 中给出了上述情况的示意图。从中可以看到,当维度降低,靠近带边的态密度增大,对于发光性质有重要影响。一般来说,会导致更窄的发光谱线宽度,激子效应也会增强。对于零维的量子点结构,强约束效应使得量子点中载流子和周围环境的相互作用减弱,增强了激子态的相干时间。这为量子光学的相干现象提供了很好的研究对象,同时也是量子计算、量子信息研究的理想体系[62]。

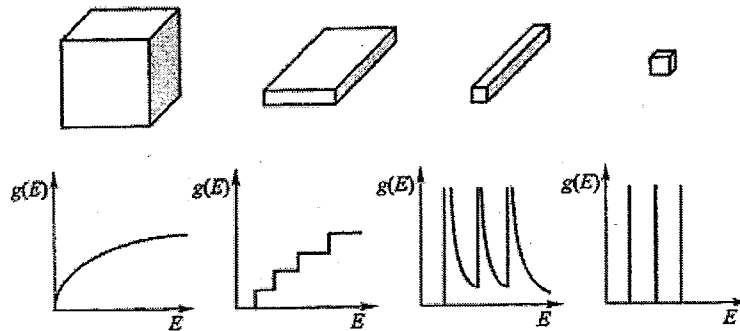


图 2.4 材料态密度随维度的变化示意图。

除了上面介绍的常见半导体低维结构,随着微纳加工技术的发展、样品质量的提高,研究者制备出多种新奇的微纳结构,如纳米微盘[63]、壳层结构纳米柱[64]等。在这些微结构中,往往电子数目较少,构成所谓稀少电子系统,其物理性质强烈依赖于电子数目,从而展现了新奇的物理特性。

第三章 半导体中的电子自旋特性

3.1 引言

本论文主要通过实验研究半导体材料体系中电子自旋/能谷自由度的特性，探索在特定半导体材料体系中电场、应力、杂质中心等因素对这些特性的影响，最终实现对电子自旋/能谷自由度的有效调控。在本章中，我们将介绍半导体材料中的电子自旋基本特性。3.2 节简要回顾电子自旋的动力学和相关量子力学基本内容。自旋-轨道耦合对半导体中自旋属性有至关重要的影响，它是光学方法产生自旋极化和对其探测的保证，也在很大程度上影响了电子的自旋弛豫过程。关于自旋-轨道耦合和电子自旋主要弛豫机制将在 3.3 节中进行简要讨论。3.4 节基于本论文研究的对象之一：GaAs 体材料及其不同晶向的量子阱结构，详细介绍电子自旋的弛豫过程。不同晶向的 GaAs 量子阱中电子自旋弛豫特性差异很大，另外，外部电场能够有效增强自旋弛豫时间，具有很好的应用前景。3.5 节中介绍了本论文研究中采用的时间分辨 Kerr 旋转谱和瞬态自旋/浓度光栅测量方法的基本原理。

3.2 自由电子的自旋动力学

自旋角动量是电子的内禀属性，除电子外中子、质子等微观粒子也都具有自旋属性，只是具体取值不同。自旋和电荷、静止质量等物理量一样，都是描述微观粒子内禀属性的物理量。在不考虑自旋的情况下，电子具有时间和空间三维自由度[65]。20 世纪初人们对原子物理有了深入的研究，在已知自由度的框架下很多实验现象无法解释：碱金属光谱的双线结构、氢原子光谱的精细结构、采用银原子得到的 Stern-Gerlach 实验[66, 67]结果等。1925 年 Uhlenbeck 和 Goudsmit[68, 69]提出电子应具有额外的自由度，即自旋自由度。由此一系列的实验现象得到解释，自旋本身也成为物理学研究的一个重要对象。理论上，采用考虑了狭义相对论效应的量子力学对电子进行全面描述，必然导致电子新的一个自由度—自旋。把电子自旋角动量用如下矢量算符代表

$$\mathbf{S} = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z} \quad (3-1)$$

其中 S_x 、 S_y 和 S_z 是自旋算符在直角坐标系中的分量， $\hat{x}$ 、 $\hat{y}$ 和 $\hat{z}$ 代表直角坐标系三个方向的单位矢量。在量子力学描述中，角动量的各分量间必须满足如下对易关系

$$[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k \quad (3-2)$$

其中 ε_{ijk} 是 Levi-Civita 符号。

电子是自旋 1/2 粒子，即其自旋量子数 $S=1/2$ ，因此电子自旋态在任意空间取向上有两个维度。在给定方向上测量自旋取值，只能得到 $\pm\hbar/2$ ，这里 $\hbar$ 为约化普朗克常数。采用泡利矩阵形式，可以把自旋算符写成 $S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$ 的形式，这里 σ_i 的具体形式为

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

由此可以得出 σ_z 的本征函数为

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

本征值相应为 +1 和 -1。同样可以得出 σ_x 的本征函数如下，本征值同样是 +1 和 -1。

$$|\uparrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle), |\downarrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \quad (3-5)$$

对于电子的轨道角动量，从经典角度来看，电子的运动对应环形电流，从而产生相应的轨道磁矩。同样对于电子自旋角动量，也有内禀磁矩与之对应，为

$$\mathbf{M}_s = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (3-6)$$

其中 $\mu_B = e\hbar/2m_e$ 为玻尔磁子， g 是朗德 g 因子。真空中电子朗德 g 因子非常接近 2，在实际的半导体材料中，受到费米能级、载流子浓度、限制作用等影响，朗德 g 因子会在很大的范围内变动，如 GaAs 中为 -0.44、GaN 中为 1.94、InAs 中为 -14.7 等。考虑电子自旋 $\mathbf{S}$ 处于磁场 $\mathbf{B}$ 中，取 z 方向为磁场方向，则哈密顿量为

$$\mathbf{H} = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \frac{g\mu_B B_z S_z}{\hbar} = \frac{g\mu_B B_z}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

自旋沿着 z 轴方向的 $|\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\rangle$ 是本征态，本征能量为 $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B$ ，该能量分裂也被称为 Zeeman 分裂。当达到热平衡时，高低能级电子分布数目符合 Boltzmann 分布，将导致沿磁场方向的自旋极化。上下能级能量分裂为 $\Delta E = E_+ - E_- = g \mu_B B \sim g \times 58 \mu\text{eV/T}$ ，而热动能的量级 $k_B T \sim 86 \mu\text{eV/K}$ 已经达到 Zeeman 分裂能的量级。因此，通常情况下，这种自旋极化都非常小。只有当 g 因子较大，并且在低温强磁场条件下，这种自旋极化才比较显著。

初始沿 z 轴方向的自旋态，并不随时间变化。而初始自旋态垂直磁场方向时，自旋态会绕磁场做进动，这也是本论文研究中的一种实验配置方式，下面做简要讨论。取 z 轴方向为磁场方向，在初始 $t=0$ 时刻，自旋态为沿 x 轴方向

$$|\psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \quad (3-8)$$

由于式(3-7)中哈密顿量不含时间，对式(3-8)态直接用时间演化算符 $\exp(-iHt/\hbar)$ 得到 t 时刻的态

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \exp(-iHt/\hbar) |\psi(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle \exp\left(\frac{-ig\mu_B B t}{2\hbar}\right) + |\downarrow\rangle \exp\left(\frac{+ig\mu_B B t}{2\hbar}\right) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle \exp(-i\Omega t/2) + |\downarrow\rangle \exp(+i\Omega t/2) \right) \end{aligned} \quad (3-9)$$

其中 $\Omega = g\mu_B B/\hbar$ 称为 Larmor 进动频率。实验上，通过时间分辨测量技术，可以得到 $|\psi(t)\rangle$ 在特定方向上的期望值，即

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \langle \psi(t) | S_x | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{4} \left(\exp(+i\Omega t/2) \quad \exp(-i\Omega t/2) \right) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp(-i\Omega t/2) \\ \exp(+i\Omega t/2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{4} [\exp(+i\Omega t) + \exp(-i\Omega t)] \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos(\Omega t) \end{aligned} \quad (3-10)$$

同理可以求得 $\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(\Omega t)$ 和 $\langle S_z \rangle = 0$ 。从经典角度看，可以理解为自旋矢量在 xy 平面内绕磁场 $\mathbf{B}$ 以频率 Ω 做进动。如果初始自旋 $\mathbf{S}$ 与磁场 $\mathbf{B}$ 有一特定角度，自旋随时间的演进也是类似的，可以由下面的进动方程表示

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{S} \quad (3-11)$$

在没有外界环境影响的情况下，磁场中的自旋将会一直按照方程(3-11)进动。

在实际半导体中，有很多效应影响电子自旋的寿命。在式(3-11)中添加时间弛豫项，并注意到 $\mathbf{\Omega}$ 是沿 z 方向的，于是式(3-11)变为

$$\begin{aligned} \frac{dS_x}{dt} &= -\Omega S_y - \frac{S_x}{T_2} \\ \frac{dS_y}{dt} &= \Omega S_x - \frac{S_y}{T_2} \\ \frac{dS_z}{dt} &= -\frac{S_z}{T_1} \end{aligned} \quad (3-12)$$

添加的时间弛豫项使得在长时间演化后，自旋极化最终消失。 T_1 称为自旋弛豫时间，对于自旋系统一般其能量本征态沿外加磁场方向，因此 T_1 也被称为纵向弛豫时间。纵向弛豫时间表示的是在两能级情况下，电子分布数由不平衡状态经历一段时间达到热平衡态的过程。另一方面，在自旋态随时间演进过程中相位信息也会受到环境影响消失掉，这用自旋退相干时间 T_2 表示。当初始自旋态沿 x 轴方向时，式(3-12)的解为

$$\begin{aligned} S_x(t) &= S_0 e^{-t/T_2} \cos(\Omega t) \\ S_y(t) &= S_0 e^{-t/T_2} \sin(\Omega t) \\ S_z(t) &= 0 \end{aligned} \quad (3-13)$$

在实验中，采用时间分辨 kerr 旋转技术，能够测得一个方向上的自旋分量。图 3.1 是我们在实验中测得 x 方向自旋分量随时间演化过程（自旋初始极化沿 x 方

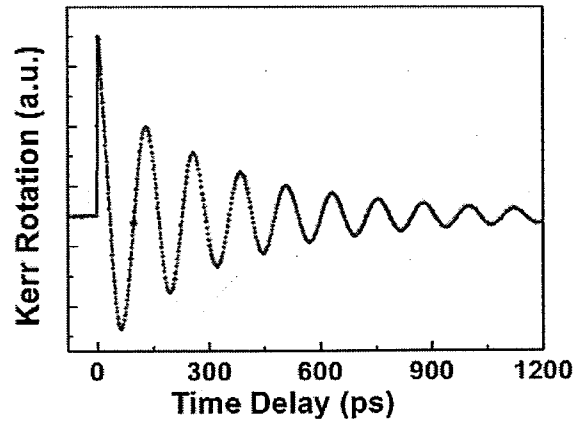


图 3.1 垂直与外加磁场方向的自旋进动。

向，磁场沿 z 方向），其振荡衰退过程与式(3-13)对 x 分量的描述一致。实验中可

以利用该测量手段对自旋现象进行研究，在后续章节中，会具体讨论。

需要注意的是，实验中我们测量的是自旋系综，并不是单个自旋。对于单电子自旋，声子、杂质自旋、核自旋等环境噪声有重要影响。对于自旋系综，不同自旋的相位差异引起相干性消失，同样会造成自旋信号的衰弱。在具体的半导体结构中，通常可以把引起自旋弛豫的具体机制等效为一个随机的有效磁场，自旋绕有效磁场做进动。经历一定时间以后，自旋相当于做了一系列的随机行走，从而引起自旋极化的衰减，对时间的典型依赖关系即 $\exp(-t/T_2)$ 。另外，在实际晶体中的自旋系综还会由于环境的非均匀效应引起弛豫，如由于多普勒效应（每个原子基于其自身速度的共振频率不同）、固体中随机的局域场。这些效应同样给出一个弛豫时间 T_2' ，这样实验上研究的实际是自旋系综横向弛豫时间 T_2^* ，通常表示为 $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2'$ [3]。关于半导体材料中的自旋弛豫机制，将在下节中具体介绍。

3.3 半导体中的自旋-轨道耦合和自旋弛豫机制

3.3.1 半导体中的自旋-轨道耦合

自旋-轨道耦合相互作用在半导体中有非常重要的影响，它能够影响材料中载流子的有效质量、 g 因子，也是光学方法产生自旋极化的条件。自旋-轨道耦合即自旋角动量和轨道角动量之间的耦合相互作用，起源于考虑了狭义相对论的量子力学。在不考虑狭义相对论的情况下，通过半经典的单电子原子模型，我们也可以得到自旋-轨道耦合起源的直观图像。电子由于轨道运动，以一定速度处于原子核的电场中，将感受到一个磁场。这个磁场也会作用于与电子自旋相关的内禀磁矩，即自旋-轨道相互作用[70]。自旋-轨道耦合随着原子序数增大而增强，正比于原子序数的四次方。

在半导体中，自旋-轨道耦合不仅依赖于电子的速度，还受到 Bloch 函数的影响，与晶体的对称性密切相关。电子特性由能带 $E_n(\mathbf{k})$ 描述，其中 n 为带指标， $\mathbf{k}$ 为波矢。当时间反演对称性和空间反演对称性都满足时，系统能量与自旋无关，即具有自旋简并的特性。量子力学中时间反演相当于：空间 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ ，波矢 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ ，自旋 $|\uparrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle$ 。由于系统满足时间反演对称性时

$$E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n\downarrow}(-\mathbf{k}) \quad (3-14)$$

当满足空间反演对称性时

$$\begin{aligned} E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) &= E_{n\uparrow}(-\mathbf{k}) \\ E_{n\downarrow}(\mathbf{k}) &= E_{n\downarrow}(-\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3-15)$$

综合式(3-14)和(3-15)，得到自旋简并的结果，即

$$E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n\downarrow}(\mathbf{k}) \quad (3-16)$$

由于自旋-轨道耦合，这里提到的自旋态 $|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 并不是 σ_z 的本征态，更准确的应称为赝自旋态。从上面的讨论可以看出，如果空间反演对称性不满足，那么自旋简并将被解除。在半导体中这种反演不对称主要可以分为三种情况：体反演不对称性、结构反演不对称性和界面反演不对称性[3]。GaAs材料是典型的闪锌矿结构，具有体反演不对称性，自旋-轨道耦合对其体材料和低维结构中能带结构和自旋特性会产生重要影响。

3.3.2 半导体中主要的自旋弛豫机制

在自旋特性的研究中,自旋弛豫是一个核心问题。自旋弛豫是指初始的非平衡自旋极化受到外界环境的影响最终消失的过程。在自旋电子器件设计中，通常需要自旋极化能够在足够长的时间内保持存在或传播一定距离而不消失，只有这样才能把信息有效地在自旋系统中编码、操作和读取，因此自旋弛豫机制的研究对设计、实现新型自旋器件非常重要。在半导体材料中，根据有效磁场的起源机制，主要的自旋弛豫机制有四种：Elliott-Yafet(EY)机制，Dyakonov-Perel(DP)机制，Bir-Aronov-Pikus(BAP)机制和超精细相互作用。在不同类型、不同结构的半导体材料中，由于材料能带结构、载流子浓度或所处温度等因素影响，可能几种机制同时发生作用或某种机制起主导作用。下面对这几种主要的自旋弛豫机制分别简要介绍。

1. Elliott-Yafet(EY)机制[13, 14]:

在固体中，由于自旋-轨道耦合作用，单电子 Bloch 态不再是 σ_z 的本征态，而是 $|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 的叠加态，发生动量散射的同时自旋取向发生反转，这样动量散射将引起自旋弛豫[14]。在这种机制中，自旋弛豫时间 τ_s 正比于动量弛豫时间 τ_p ，

这是 EY 机制最显著的特征。动量弛豫一般来源于声子散射、杂质或缺陷散射、电子或空穴的散射。在高杂质浓度或窄带半导体材料中，EY 往往占据主导作用。

2. Dyakonov-Perel(DP)机制[15, 16]:

DP 机制是 III-V 和 II-VI 族半导体体材料和量子阱结构中主导的自旋弛豫机制，特别是在高温区域[71, 72]。Dyakonov 和 Perel 在 1971 年提出，在空间反演对称性缺失的半导体材料中，自旋-轨道耦合会引起自旋弛豫。在空间反演对称性缺失的情况下，自旋简并解除，即 $E_{n\uparrow}(k) \neq E_{n\downarrow}(k)$ 。这样的能量分裂等效于一个有效磁场，在电子哈密顿量中的相关项应表示为

$$H = \hbar \Omega(k) \cdot S \quad (3-17)$$

其中 $\Omega(k)$ 为依赖于电子动量的有效磁场。在每一次碰撞后，由于电子动量的改变，有效磁场 $\Omega(k)$ 改变大小和方向。在两次碰撞之间自旋绕有效磁场进动，随着碰撞增多，自旋不断绕新的有效磁场方向进动，从而导致自旋弛豫，如图 3.2

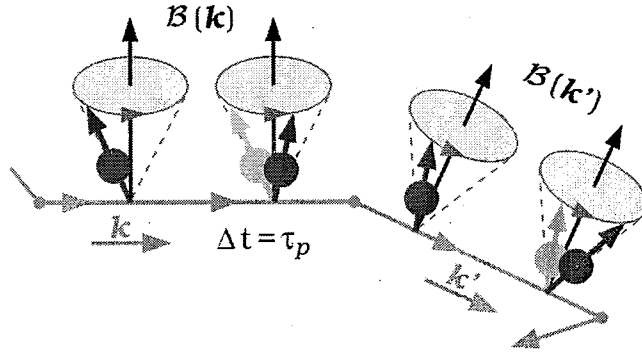


图 3.2 DP 弛豫机制示意图。

所示。大多数情况下，半导体材料中电子处于强散射区，即 $\Omega(k)\tau_p \ll 1$ ， τ_p 为动量弛豫时间。在这样的条件下，自旋弛豫速率为

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \Omega^2 \tau_p \quad (3-18)$$

可以看出，自旋弛豫速率正比于动量弛豫时间。当动量弛豫时间变短，频繁的碰撞使得自旋感受的有效磁场快速变化，自旋无法有效弛豫，具有较长的寿命。

在半导体材料中，每一种空间反演不对称性都产生一类有效磁场。体反演不对称性（Bulk Inversion Asymmetry, BIA）指晶体缺少反演中心，由此引起的有

效磁场项称为 Dresselhaus 项或 BIA 项。结构反演不对称性 (Structure Inversion Asymmetry, SIA) 通常指在半导体量子阱中, 阱势场的反演不对称性, 相应的有效磁场称为 Rashba 项或 SIA 项。这种不对称性也可以由外加电场产生, 这也是实现电场调控自旋的一种重要方法, 在本论文的工作中进行了详细的研究。另外, 在半导体异质结构界面处, 还存在界面反转不对称性 (Interface Inversion Asymmetry, IIA), 相应的有效磁场称 IIA 项。在实际的半导体材料中, 上述有效磁场都可能存在, 在不同的生长晶向、限制势、外加电场等条件下, 这些有效磁场的相互作用产生很多有意义的自旋现象。

3. Bir-Aronov-Pikus(BAP)机制[17, 18]:

在半导体材料中, 采用光学方法产生导带电子自旋极化的同时也会在价带产生空穴。电子和空穴之间的相互作用既有自旋守恒的库伦相互作用, 还有取决于电子和空穴相对自旋取向的交换相互作用。这种电子和空穴间的交换相互作用同样会引起自旋弛豫, 相应的自旋弛豫速率正比于空穴浓度。因此只有在掺杂浓度较高的 P 型半导体材料中, BAP 机制对自旋弛豫的贡献才有可能起主要作用。

4. 超精细相互作用[3, 19]:

超精细相互作用是指电子自旋和晶格中的原子核自旋之间的磁相互作用。原子核自旋通常处于无序态, 电子自旋受到无序有效磁场影响而进动, 从而引起自旋弛豫。超精细相互作用非常弱, 一般情况下由原子核自旋引起的电子自旋弛豫可以忽略。在量子点、杂质态等束缚电子系统中, 超精细相互作用对电子自旋弛豫的影响变得重要。在这样的系统中, 电子波函数可以扩展到多个晶格位置, 感受到多个原子核磁矩的叠加, 电子自旋和核自旋之间的相互作用得到加强。电子自旋极化也可以通过超精细相互作用传递给原子核, 使原子核自旋形成极化, 即动态核极化[12] (Dynamic Nuclear Polarization, DNP)。高度极化的原子核自旋会形成相对可观的核磁场, 从而反过来对电子自旋弛豫产生影响。原子核自旋的弛豫很慢, 已有报道观测到长达几十秒的核自旋寿命[73]。量子点体系中的核自旋, 与外界有很好的隔离, 具有稳定的量子相干性, 是实现量子信息和量子计算的有效信息载体[62]。

3.4 GaAs 中的电子自旋

3.4.1 能带结构及光学跃迁定则

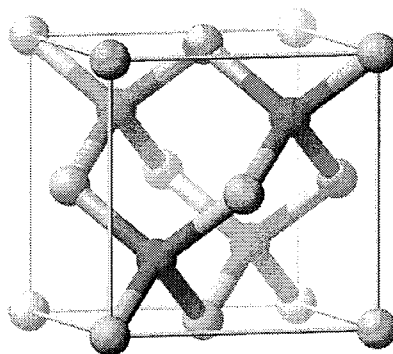


图 3.3 GaAs 晶格结构示意图。

GaAs 是 III-V 族半导体材料，具有典型的闪锌矿结构，也是本论文主要研究的对象之一。图 3.3 是 GaAs 的晶格结构示意图，可直观看出其空间反演对称性的缺失。GaAs 的晶格为面心立方结构，其倒空间为体心立方结构。在 GaAs 晶体中有 8 个最外层电子，分别来自于 Ga 原子的 $4s^2 4p^1$ 和 As 原子的 $4s^2 4p^3$ 轨道结构。8 个最外层电子结合形成共价键，最终扩展形成导带和价带，这也几乎决定了全部的输运性质和禁带附近的光学特征。在布里渊区中心 Γ 点附近，导带类似原子 s 轨道态，而价带为类 p 态。由于自旋-轨道耦合作用，价带分裂为两个子带。轻、重空穴带总角动量 $j=3/2$ ，自旋分裂子带总角动量 $j=1/2$ ，能量较轻、重空穴带低。图 3.4 给出了 GaAs 体材料能带的示意图。在 Γ 点轻重空穴带能量

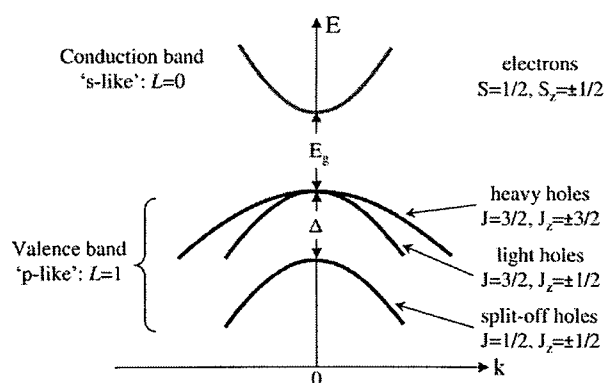


图 3.4 GaAs 在 Γ 点附近的能带结构示意图。

简并，自旋分裂子带比其能量低 340meV。这个能量也被称为自旋-轨道劈裂能，

用 Δ_{so} 表示。自旋-轨道耦合相互作用起源于原子电场，一般具有较轻原子核的半导体材料，其自旋-轨道劈裂能较小，如在 Si 中为 44meV。

GaAs 是直接带隙半导体，跃迁主要发生在 Γ 点附近。在光激发下，价带电子吸收光子能量，跃迁到导带。不同起始、终止态间的跃迁几率可以由采用电偶极近似的费米黄金定则给出，如图 3.5 所示。圆偏振光具有 $\pm\hbar$ 的角动量，电子

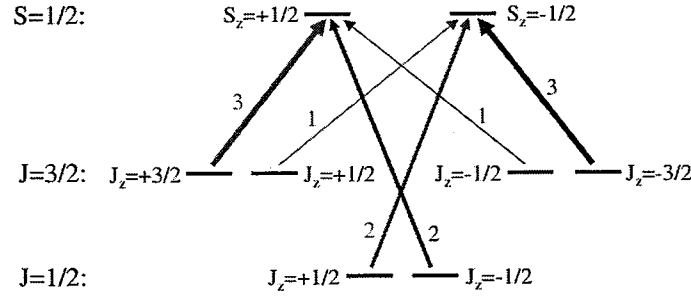


图 3.5 GaAs 中光学跃迁选择定则示意图，红色和蓝色线代表左旋和右旋圆偏振光，线的宽度不同代表相应的跃迁几率不同。

吸收右旋圆偏振光后其角动量将增加 $\hbar$ ，吸收左旋圆偏振光的电子则角动量将减少 $\hbar$ 。重空穴的跃迁几率是轻空穴的三倍。当采用特定的圆偏振光只激发轻、重空穴态到导带，将会产生自旋极化度为 50%的导带电子分布，这也是采用光学方法实现电子自旋极化。自旋的方向与激发光方向平行，通常为垂直样品的方向。另外，自旋分裂子带的跃迁几率是重空穴跃迁几率的 2/3，因此当激发光能量大于 $E_g + \Delta_{so}$ 时，不会产生自旋极化的载流子。在量子阱中，由于限制作用，导带电子在限制方向形成分立能级，在阱面内的运动仍然连续。价带轻、重空穴在 Γ 点的简并解除，形成两个子带。理论上，如果能够选择能量适当且半宽足够窄的激发光共振激发，可以产生 100%的自旋极化度。

3.4.2 不同晶向量子阱中的自旋弛豫

不同晶向生长的量子阱中，BIA 项形式不同，与 SIA 项的相互作用会产生丰富的物理现象。下面，我们对不同晶向生长的量子阱中的自旋弛豫过程进行介绍。

在体材料中，只存在体反演不对称性。BIA 项有效磁场 $\Omega(k)_{BIA}$ 对动量 k 的依赖关系为[70]

$$\Omega(\mathbf{k})_{BIA} \propto [k_x(k_y^2 - k_z^2), k_y(k_z^2 - k_x^2), k_z(k_x^2 - k_y^2)] \quad (3-19)$$

在量子阱中，由于限制作用，沿生长方向的动量是量子化的。取 z 方向为量子阱的生长方向，则有 $\langle k_z \rangle = 0$ 和 $\langle k_z^2 \rangle = (\pi/d)^2$ ，其中 d 是量子阱的宽度。通常情况下， $\langle k_z^2 \rangle$ 远大于阱平面内的 $\langle k_x^2 \rangle$ 、 $\langle k_y^2 \rangle$ ，在忽略 k 的立方项的条件下，不同晶向生长量子阱的 BIA 项具体形式如式(3-20)所示。这里都是取量子阱的生长晶向为 z 轴， x 和 y 为阱面内主轴方向。

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k})_{BIA} &\propto [-k_x, k_y, 0], (001) \\ \Omega(\mathbf{k})_{BIA} &\propto [0, 0, k_x], (110) \\ \Omega(\mathbf{k})_{BIA} &\propto [k_y, -k_x, 0], (111) \end{aligned} \quad (3-20)$$

沿量子阱生长方向的结构反演不对称性引起的有效磁场形式为

$$\Omega(\mathbf{k})_{SIA} \propto [k_y, -k_x, 0] \quad (3-21)$$

这种量子阱的结构不对称性可以由两侧垒层靠近阱一边的原子属性不同引起，或由阱某一侧的垒层掺杂引起，更重要的是这种不对称性可以由垂直阱层方向的外加电场引入并调控。从上面公式(3-20)和(3-21)可以看出，在 (111) 晶向生长量子阱情况下，SIA 项和 BIA 项引起的有效磁场的方向是平行的，通过外加电场调控 SIA 项的方向和大小，部分或完全抵消 BIA 项，可以操控和延长自旋弛豫时间。

从 DP 弛豫机制的直观物理图像中，容易得知，当有效磁场在垂直自旋方向

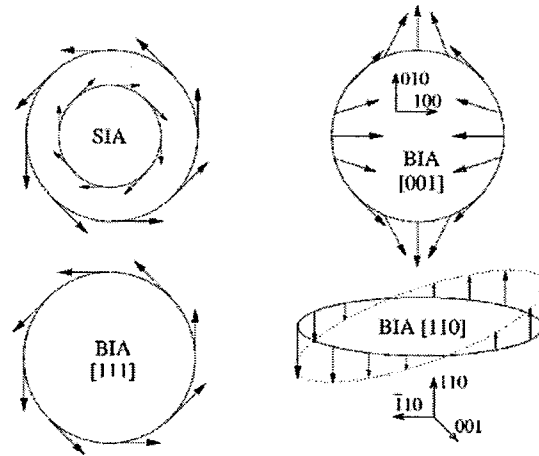


图 3.6 不同晶向量子阱中有效磁场取向示意图，引自文献[3]。

分量很小的时候, 自旋弛豫时间会延长。理论上, 当有效磁场和自旋取向平行时, 自旋不会发生弛豫。上面提到的 BIA 项和 SIA 项的有效磁场方向如图 3.6 所示[3], 其中圆环代表费米面, 箭头代表有效磁场方向。可以看出, 在 (001) 和 (111) 晶向的量子阱中, BIA 项以及 SIA 项的有效磁场都位于量子阱平面内。光学方法产生的自旋极化通常初始方向都是垂直量子阱方向的, 因此这些有效磁场是自旋发生弛豫的来源。在 (110) 量子阱中, 初始自旋极化方向与有效磁场方向相同, 不存在 DP 机制引起的弛豫。理论上 (110) 量子阱中寿命将无限长, 但实际中受到可能存在的量子阱生长界面不对称性或 BIA 项中动量立方项的影响, 自旋寿命受到限制。

3.5 自旋探测的光学方法

3.5.1 时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱

在半导体自旋电子学研究中, 普遍采用的是光学方法。光学方法自旋注入效率高于电学方法, 而且对样品结构没有改变和损坏。在实验中, 用圆偏振光在样品中产生电子自旋极化。由于某一种或几种自旋弛豫机制作用, 自旋极化逐渐消失, 同时导带电子也将弛豫到导带最低点附近与空穴复合发光。采用时间、偏振分辨的光致荧光 (PL) 光谱测量, 可以得到载流子复合时间和载流子自旋弛豫时间的信息。本论文主要采用了偏振分辨光致荧光光谱、时间分辨 Kerr/Faraday 旋转光谱和瞬态自旋光栅光谱技术。

1845 年英国物理学家 Michael Faraday 发现, 当线偏振光通过在其传播方向有外磁场作用的介质后, 其偏振面方向会发生旋转, 如图 3.7 所示。这种现象称

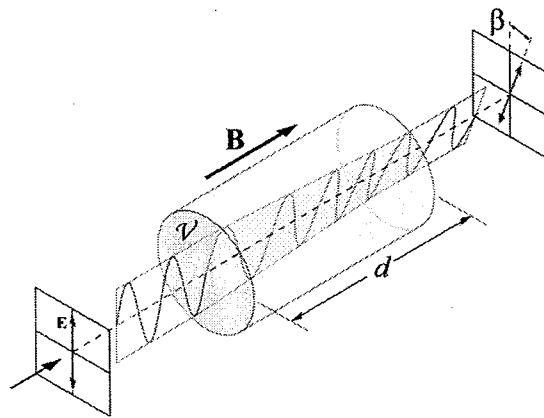


图 3.7 Faraday 效应示意图。

为 Faraday 效应，其中偏振面旋转的角度为 Faraday 旋转角。Faraday 效应的产生是由于介质在磁场作用下产生对左旋、右旋圆偏振光的双折射现象，这里的磁场既可以是外加磁场也可以来源于介质内部。左旋和右旋圆偏振光在介质中折射率不同，当线偏振光透射经过介质后其左旋、右旋圆偏振分量将产生一个相位差，使得最终偏振面旋转一个角度。对于反射光也有类似的现象，即 Kerr 效应，由苏格兰物理学家 John Kerr 在 1877 年发现。

在以 GaAs 为代表的 III-V 族半导体中，产生自旋极化意味着导带电子自旋向上和向下态的占据数有一定的差异。当特定能量的探测光到达样品，由于对应跃迁的电子自旋态可能已经被占据使跃迁几率下降，即降低对左旋或右旋分量的吸收，如示意图 3.8a。这种改变，引起如图 3.8b 中所示折射率的差异。Faraday/Kerr

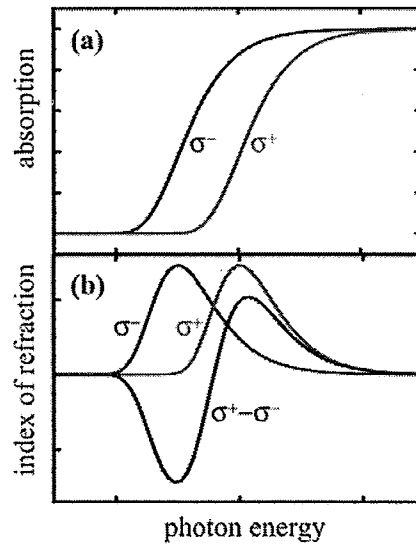


图 3.8 存在自旋极化情况下，材料对左旋、右旋圆偏振光的吸收系数、折射率随能量变化示意图。黑色线代表的是线偏振光的折射率变化，同时也反应了相应 Faraday/kerr 旋转角的变化过程。

旋转角正比于这个折射率差 $\Delta n = n_+ - n_-$ ，也就是正比于自旋极化的强度。通过对 Faraday/Kerr 旋转角的测量能够得到材料中自旋极化的信息。

Faraday/Kerr 效应为半导体中电子自旋的研究提供了有效的途径。目前在实验研究中，时间分辨 Faraday/Kerr 旋转谱方法是研究自旋动力学强有力手段 [74-76]。在这种实验技术中，采用半导体材料带隙能量附近的脉冲激光，分束后的一束作为泵浦光，调制成左旋或右旋圆偏振态激发样品产生电子自旋极化。另一束探测光为线偏振光，经过光学延迟线系统与泵浦光分开 Δt 时间后入射到样

品相同位置。探测光的 Faraday/Kerr 旋转角即反应了自旋极化经历 Δt 时间后的极化度，如图 3.9 所示。通过控制延迟线调节 Δt ，能够完整描绘自旋极化从产生经历弛豫最终完全消失的过程。如果在垂直泵浦光方向对样品施加磁场（Voigt 配置），根据式(3-13)，Faraday/Kerr 旋转角将由余弦振荡的指数衰减函数描述：

$$\theta = \theta_0 \exp(-\Delta t / T_2^*) \cos(\Omega t) \quad (3-22)$$

其中 $\Omega = g\mu_B B / \hbar$ 是拉莫进动频率， T_2^* 为系综横向自旋弛豫时间。当外加磁场平行泵浦激光方向（Faraday 配置），Faraday/Kerr 旋转角由指数衰减函数表示，即

$$\theta = \theta_0 \exp(-\Delta t / T_1) \quad (3-23)$$

这里 T_1 为纵向自旋寿命。这两种配置在实际的研究中经常用到。

我们在实验中使用的是时间分辨 Kerr 旋转测量系统，光源是 Coherent 公司的钛宝石锁模脉冲激光器，重复频率为 76MHz，脉冲宽度 120fs，分束后作为泵浦光和探测光。半导体材料中 Kerr 旋转角通常很小，在实际系统中我们采用了光桥系统探测信号，并用锁相放大器放大信号降低噪声，具体可参见赵宏鸣博士的学位论文[77]。

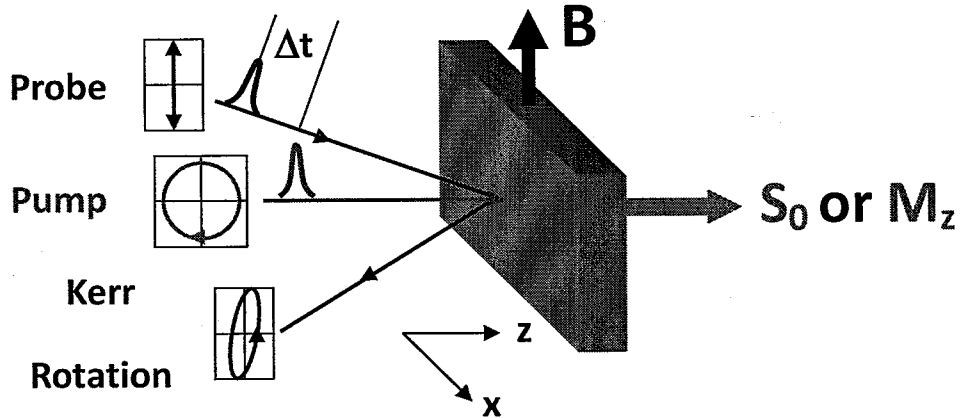


图 3.9 时间分辨 Kerr 旋转实验配置示意图，其中磁场 B 为 Voigt 配置。

3.5.2 瞬态自旋光栅

瞬态自旋光栅技术是一种对半导体中自旋输运性质研究的有效手段[78-83]，能够测量自旋扩散系数。瞬态光栅技术利用两束相干脉冲激光在样品表面形成强度或偏振状态的空间调制，即产生瞬态光栅。在时间上有延迟的探测光到达样品

同一位置后经瞬态光栅衍射，通过记录探测光的衍射信号强度，给出瞬态光栅的衰退过程。两束泵浦光以一定角度入射到样品表面同一区域，当两束光的偏振方向平行时形成光场强度在空间上的周期调制，其周期由两束激发光的夹角决定。在激发区域载流子浓度形成周期分布，即载流子浓度光栅。当两束激发光的偏振方向垂直时，激发区域光场强度均一，但会产生相位干涉。光的偏振态如图 3.10a 所示，呈左旋-右旋-左旋圆偏振态周期分布[78]。根据光学跃迁选择定则，样品中将产生载流子自旋取向的周期分布，即产生图 3.10b 中所示的自旋光栅。当激发光消失后，经历了时间延迟的探测光到达样品，经自旋光栅衍射后进入探测器，信号被数据采集系统记录。自旋光栅产生后，由于自旋极化会发生扩散和弛豫使光栅最终消失。探测光的衍射信号强度呈指数衰减。通过实验数据拟合可以得到特定周期瞬态自旋光栅的衰退速率 Γ_s 。自旋光栅的衰退来源于自旋极化的扩散和弛豫，可以表示为

$$\Gamma_s = D_s q^2 + \frac{1}{T_s} \quad (3-24)$$

其中 D_s 是自旋扩散系数， q 是自旋光栅波矢， T_s 为自旋寿命。通过改变两束激发光间的角度可以形成不同 q 值的自旋光栅。分别测得光栅衰退速率，通过对 Γ_s 和 q^2 的线性拟合可以得到自旋扩散系数 D_s 。

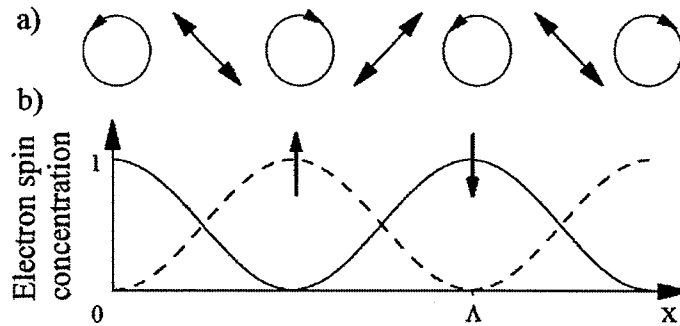


图 3.10 瞬态自旋光栅产生原理示意图，引自文献[78]。

在自旋电子学领域，这种测量方法近年来是非常热点的探测技术[84, 85]。实验上实现瞬态自旋光栅探测的一个难点在于探测光的衍射信号通常非常微弱，常规的直接探测方法很难提取到信号。解决方法一般采用外差探测，引入一束参考光，对参考光和衍射光的干涉项进行探测。外差探测能够达到放大信号，降低噪声的效果。我们的瞬态光栅实验系统经过全面的设计优化，已经达到很好的精

度和稳定度。本论文的研究中,利用这种实验技术,在 GaAs/AlGaAs 量子阱外加垂直电场情况下对电子自旋输运性质进行了研究,第五章中将做详细介绍。

第四章 光谱测量系统的建设

4.1 引言

在半导体材料的研究中，光致/电致荧光光谱的测量是一种常用的重要手段[51, 53]。根据实验室课题研究的需要，我们对一台商用光栅光谱仪做了多种功能拓展，实现了显微偏振分辨、角度分辨光谱测量功能。对于 GaAs 等半导体材料，采用圆偏振激发光激发，其光致荧光也是圆偏振极化的。当有横向磁场时，荧光的圆偏振极化度会随之降低，即 Hanle 效应[11]。对荧光的偏振分辨测量可以得到样品发光的圆偏振极化度，或某些特定偏振方向的发光强度，这对深入理解其中的自旋特性提供了丰富信息。在半导体自旋电子学领域，基于稳态荧光圆偏振极化度的测量技术，目前仍是表征载流子自旋特性的有效手段之一。在新兴的能谷电子学领域，由于材料独特的能谷依赖跃迁选择定则，其荧光也是高度圆偏振极化的[86]，偏振分辨荧光光谱测量同样是重要的研究手段。通常的荧光光谱测量并不区分不同角度发光的差异，但实际上荧光不同发射角度反映了其面内动量特性。近年来随着激子极化激元的玻色-爱因斯坦凝聚、光子晶体 LED 等领域研究的不断深入[87, 88]，荧光的角度特性越来越受到研究者的重视。我们应用自行设计搭建的两种角分辨光谱测量系统对表面有光子晶体结构的 GaN 基 LED 器件进行了很好的表征。

4.2 光致荧光测量系统

我们的测量系统是基于 Jobin Yvon 公司的 iHR550 光栅光谱仪搭建的，其焦距为 550mm，采用了由两片凹面反射镜和一片平面衍射光栅构成的 Czerny-Turner (CZ) 型配置[89]。相对于由一片球面反射镜和一片衍射光栅的 Fastie-Ebert 型，CZ 型配置采用非对称几何学，能够实现特定波长上良好的慧差修正[89]。该光谱仪提供了轴向和侧向两种入射方式，在出射光路部分也有这样两种选择。光路的改变通过高稳定性的电控平面反射镜完成，这为我们后续系统搭建提供了很大便利。iHR550 光栅光谱仪示意图如图 4.1 所示。在我们的系统

配置中,轴向入射光路用于接收光致荧光测量、显微偏振分辨荧光测量的信号光;侧向入口配备光纤,通过光纤探头可以把其他实验平台的信号光输入系统,增加了系统的适用性。轴向出口处,配备了液氮制冷的 CCD 探测器,像元尺寸为 $26\mu\text{m}\times 26\mu\text{m}$,按 1024×256 阵列分布。

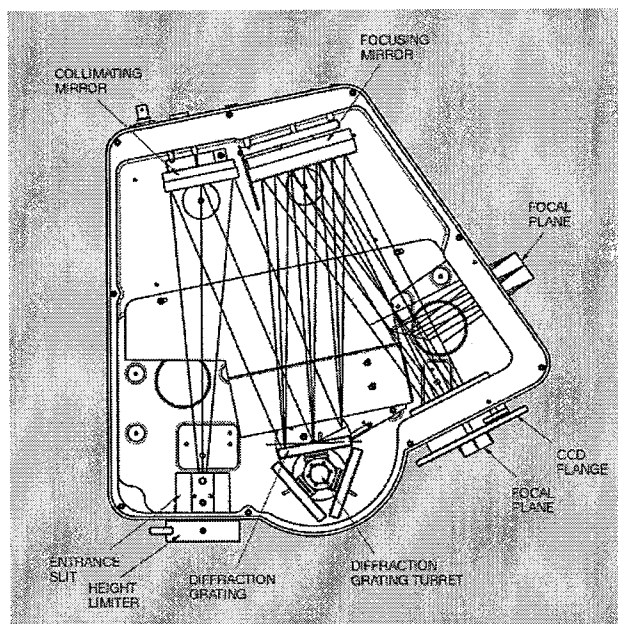


图 4.1 iHR550 系统结构示意图。

图 4.2 是我们搭建的光致荧光测量系统示意图。激发光经过会聚透镜会聚到样品表面,在样品中激发的非平衡载流子通过辐射复合产生荧光。样品置于牛津公司的液氮恒温器中,提供变温环境。样品发出的荧光经过准直透镜形成平行光束,通过光谱仪前的会聚透镜聚焦到狭缝处。

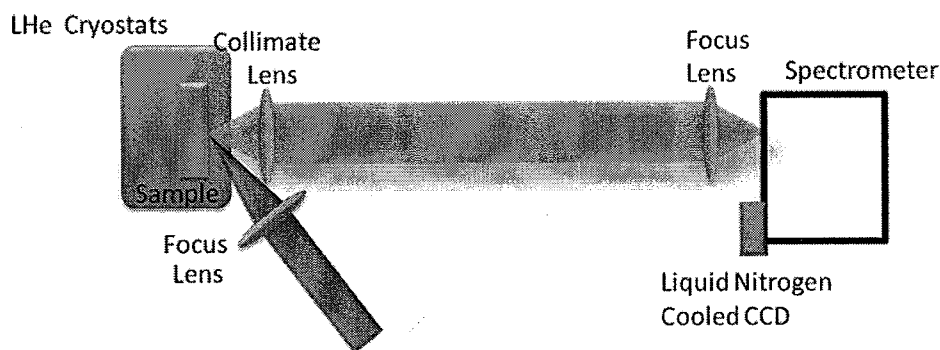


图 4.2 光致荧光测量系统示意图。

在搭建光致荧光测量系统过程中,我们也考虑了荧光光路中透镜与 iHR550 光谱仪系统 F 数匹配问题。通常情况下,样品在各个角度都有发光,透镜系统收集光线的能力受到其通光孔径和发光点到透镜距离的影响。 F 数概念将这两个

因素统一考虑，使得对透镜的选择更加方便[90]。 F 数定义为

$$F = \frac{1}{2n \sin \theta} \quad (4-1)$$

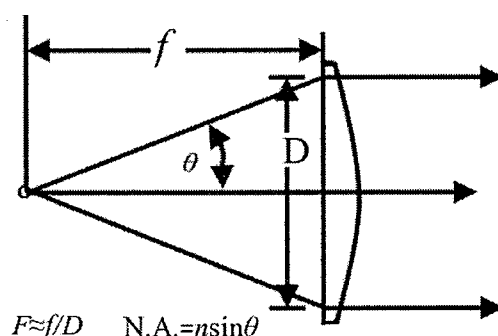


图 4.3 F 数和数值孔径定义示意图。

其中 n 为环境折射率， θ 为图 4.3 中所示角度。当 $\theta \leq 15^\circ$ 且系统处于空气中时，可以把 F 做近似得到 $F \approx f/D$ 。另外，在显微光学和光纤光学领域，数值孔径 N.A. 也是常用的参数，其定义为 $N.A. = n \sin \theta$ 。根据定义，可以得到数值孔径与 F 数之间的关系

$$N.A. = \frac{1}{2F} \quad (4-2)$$

小 F 数，即大数值孔径 N.A. 对应收集更大的辐射通量。通常对于普通的透镜而言，其像差随着 F 数的减小会迅速增大，使得小 F 数透镜收集到相对多辐射通量的同时输出光束质量下降。因此在搭建光学系统时各个光学元件的 F 数匹配是一个基本的优化标准。我们的 iHR550 系统采用了包含两片凹面反射镜的 CZ 配置，对于凹面反射镜 F 数概念也是适用的。光谱仪系统的 F 数为 6.4。在搭建的系统中，荧光光路上的两个会聚透镜为石英玻璃材质，直径 25.4mm，焦距 150mm， F 数近似为 5.9 与 iHR550 系统基本匹配。这样既能够保证较好的光束质量，又能够达到收集较多信号光的目的。

4.3 显微偏振分辨荧光测量系统

4.3.1 光的偏振态描述

在稳态偏振分辨光致荧光测量中,通常采用圆偏振或特定方向的线偏振连续激光作为激发光激发样品。在图 4.2 中荧光收集光路部分添加偏振分辨元件,使得荧光的特定偏振分量进入光谱仪系统。根据研究需要,可以把荧光按左旋和右旋圆偏振态或两个方向相互垂直的线偏振态分解,使相应分量分别进入光谱仪。下面我们首先回顾一下光的偏振态描述的基本知识。

Jones 矢量是对光的偏振态描述常有的一种方法,由麻省理工学院教授 R. C. Jones 在 1941 年建立的一种数学描述方法。在这种方法中,用 2 维矢量代表光的偏振态,用一个 2×2 矩阵代表偏振元件,非常方便求解两偏振光的叠加或偏振光通过一系列偏振元件后的最终输出状态,因此被广泛应用[91, 92]。Jones 矢量方法用于描述完全极化的偏振光,而在需要考虑部分偏振光的情况下,需要使用基于 Stokes 矢量进行运算的 Mueller 矩阵方法。Jones 矢量的形式与电场的振幅和相位直接相关,Stokes 矢量则是与光强成正比,因此需要根据具体的应用对这两种方法进行选取。一般来说,涉及偏振光的干涉、叠加等情况时采用 Jones 矢量方法更方便。在多光束问题中,通常为各光束之间的强度相加,采用 Mueller 矩阵方法更合适。

考虑沿 z 方向传播的单色平面波情况,电场只有 x 和 y 分量,通常表示为

$$\begin{cases} E_x(z, t) = E_{0x} e^{i(\omega t - kz + \varphi_x)} = e^{i(\omega t - kz)} E_{0x} e^{i\varphi_x} \\ E_y(z, t) = E_{0y} e^{i(\omega t - kz + \varphi_y)} = e^{i(\omega t - kz)} E_{0y} e^{i\varphi_y} \end{cases} \quad (4-3)$$

把上式不含有 $e^{i(\omega t - kz)}$ 的部分采用矢量的形式表示出来,即为

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\varphi_x} \\ E_{0y} e^{i\varphi_y} \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

式(4-4)中是描述光完全极化时的 Jones 矢量形式,其中 E_{0x} 和 E_{0y} 是 x 和 y 方向电场的振幅,为实数, E_x 和 E_y 由于包含指数部分,为复数。式(4-4)所描述的光场强度 I 可以表示为

$$I = E_x E_x^* + E_y E_y^* = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (4-5)$$

如果只考虑光的偏振态，通常对 Jones 矢量进行归一化，即取 $I = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = 1$ ，得到的表达式称为归一化 Jones 矢量。

这里给出几种常见偏振态对应的 Jones 矢量。

1. 水平方向线偏振态： $E_y=0$ ，归一化后其 Jones 矢量为

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4-6)$$

2. 竖直方向线偏振态： $E_x=0$ ，Jones 矢量为

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

3. 沿与 y 轴成 $+45^\circ$ 方向的线偏振态：这要求 $E_x=E_y$ ，即有 $2E_{0x}^2=1$ ，于是有

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4-8)$$

4. 类似得到沿与 y 轴成 -45° 方向的线偏振光 Jones 矢量为

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

5. 对于右旋圆偏振光，其限制条件为 $E_{0x}=E_{0y}$ ，并且 y 方向分量在相位上超前 $\pi/2$ ，即 $\varphi_y - \varphi_x = \pi/2$ ，于是有

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (4-10)$$

6. 对于左旋圆偏振光，相应有

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (4-11)$$

上述六种基本的偏振态通常也被用作基底对偏振光进行分解，通常分别表示为 E_H 和 E_V （水平和竖直方向线偏振态）， E_D 和 E_A （对角和反对角方向线偏振态）， E_R 和 E_L （右旋和左旋圆偏振态），每一组基底彼此正交归一。例如，对于左旋和右旋圆偏振光有

$$E_R^\dagger E_L = \frac{1}{2} (1 \ i) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = 0 \quad (4-12)$$

实际上，满足正交归一化的任意一组偏振态，都可以被用作基底对完全极化光

$\begin{pmatrix} E_{0x}e^{i\varphi_x} \\ E_{0y}e^{i\varphi_y} \end{pmatrix}$ 进行展开。

考虑等比例的左旋圆偏振光和右旋圆偏振光叠加，即

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = \frac{2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4-13)$$

得到 x 方向的线偏振光，即线偏振光可以分解为等振幅的左旋和右旋圆偏振光。当左旋和右旋圆偏振光电矢量振幅不相等时，其振动合成的将是椭圆偏振光。例如，考虑右旋、左旋圆偏振光电矢量振幅比例为 $a:b$ 时，即

$$\mathbf{E} = a \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a+b \\ (a-b)i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (4-14)$$

补齐代表时间空间振动部分因子 $e^{i(\omega t - kz)}$ ，既可得到

$$\begin{aligned} E_x &= (a+b)e^{i(\omega t - kz)} \\ E_y &= (a+b)e^{i(\omega t - kz + \pi/2)} \end{aligned} \quad (4-15)$$

其实部为

$$\begin{aligned} E_x &= (a+b)\cos(\omega t - kz) \\ E_y &= (a+b)\cos(\omega t - kz + \pi/2) = (a+b)\sin(\omega t - kz) \end{aligned} \quad (4-16)$$

由此得到电矢量终端方程为

$$\frac{E_x^2}{(a+b)^2} + \frac{E_y^2}{(a-b)^2} = 1 \quad (4-17)$$

这描述的是长轴和短轴分别为 $(a+b)$ 和 $(a-b)$ 的椭圆轨迹，即合成结果为椭圆偏振光。对这一椭圆偏振光采用沿其长短轴方向的线偏振光为基底进行分解，得到的两个线偏振光强度分别为 $(a+b)^2$ 和 $(a-b)^2$ ，相应的线偏振极化度

$$P_l = \frac{(a+b)^2 - (a-b)^2}{(a+b)^2 + (a-b)^2} = \frac{2ab}{a^2 + b^2} \quad (4-18)$$

当这一椭圆偏振光按右旋、左旋圆偏振光为基底展开时，电矢量振幅比为 $a:b$ ，取 $a > b$ ，相应的圆偏振极化度应为

$$P_c = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \quad (4-19)$$

由此我们可以得到，椭圆偏振光沿主轴方向的线偏振极化度和相应圆偏振极化度的关系为 $P_l^2 + P_c^2 = 1$ 。实验上，通过光学元件调制产生的圆偏振光通常并不完美，

得到的右旋圆偏振光中会含有一定比例的左旋圆偏振光。根据上面的计算，这实际上就是长、短轴略有差别的右旋椭圆偏振光。因此，可以使该光束通过偏振片，使用功率计测量各个方向的强度，找到其长、短轴方向，得到线偏振极化度后计算出圆偏振极化度。对于采用圆偏振光激发样品的实验，这种计算评估是重要的。在我们的实验中也采用这种方法确认激发光的状态，通常最终入射到样品表面的圆偏振光极化度可以达到 98% 以上。

在 Jones 矢量计算方法中，偏振元件由 2×2 矩阵代表，常用的元件表示如下。

元件	对应的 Jones 矩阵
沿竖直方向的线偏振片	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
沿水平方向的线偏振片	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
快轴沿竖直方向的 1/4 波片	$e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$
快轴沿水平方向的 1/4 波片	$e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
快轴方向与竖直方向成 θ 角度的 1/2 波片	$\begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$

表 4. 1 常用光学元件的 Jones 矩阵表示

例如，当右旋圆偏振光通过快轴沿竖直方向的 1/4 波片后，输出光的偏振状态应为

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (4-20)$$

这是与竖直方向成 -45° 的线偏振光。容易看出，左旋圆偏振光和右旋圆偏振光通过 1/4 波片后为分别与光轴方向成 45° 相互垂直的线偏振光，这也是实验中对荧光进行圆偏振分辨测量的基本原理。

4. 3. 2 偏振分辨测量的实现

图 4.4 为我们搭建的偏振分辨荧光测量系统原理示意图，该系统是在基本的

光致荧光系统上添加偏振元件构成的。在实际使用中,两种测量功能可以快速转换。线偏振激发光经过 $1/4$ 波片产生圆偏振光,样品可置于恒温器中提供变温条

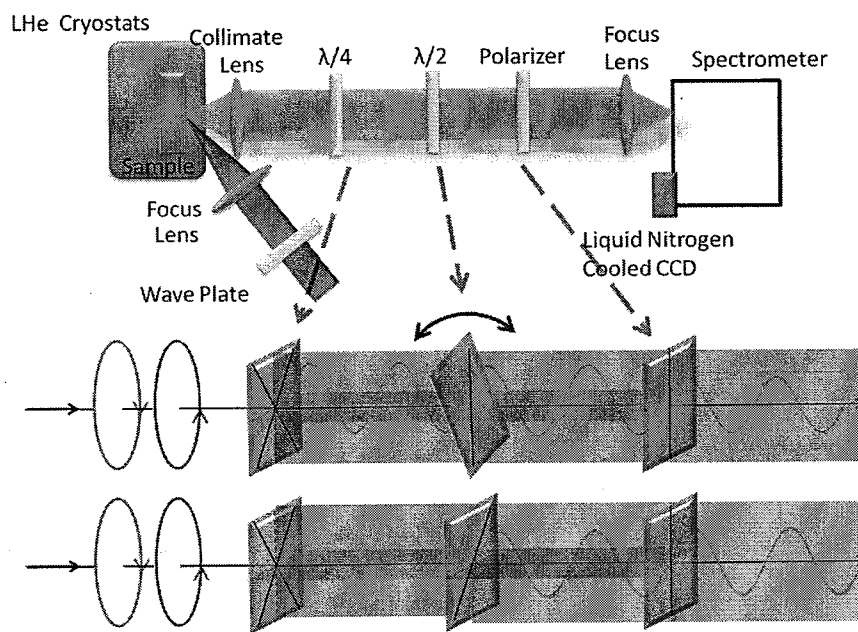


图 4.4 偏振分辨荧光测量系统原理示意图。

件。根据需要,也可以采用特定方向的线偏振光激发样品。在实际系统中,图 4.4 中的激发光路 $1/4$ 波片功能由一个工作波长 $190\text{nm}\sim 1600\text{nm}$ 的 Babinet Soleil 补偿器实现,这样可以对不同波长的激发光都能够起到精确的调制作用。样品发出的荧光经过准直透镜变成平行光,通过 $1/4$ 波片后,左旋和右旋圆偏振分量将转变成与 $1/4$ 波片快轴方向成 45° 的两个线偏振分量。通过旋转 $1/2$ 波片的角度可以分别使左旋、右旋圆偏振分量对应的线偏振分量与偏振片偏振方向平行而通过偏振片进入光谱仪系统被记录。这里偏振片的作用一方面使得一个方向的线偏振分量通过,另一个与之垂直的线偏振分量被阻止;另一方面使得进入光谱仪的信号光的偏振方向始终是沿同一方向(我们系统中的竖直方向)。这样可以避免光谱仪系统内部元件对不同偏振方向的光响应效率不同带来的误差,提高系统测量的准确性。该系统除了对荧光信号基于圆偏振基底进行圆偏振分辨测量,也可以方便地对基于线偏振基底进行线偏振分辨测量。移除图中荧光光路上的 $1/4$ 波片,通过旋转 $1/2$ 波片可以使任意方向偏振光通过偏振片进入光谱仪系统被探测。这样的测量对纳米线、纳米棒、微腔等微结构的研究是非常有效的方法。

我们实验室的研究主要集中在可见光和近红外波段,在系统的搭建过程中,

对于元件工作波段和性能选择也是功能最终实现的关键。标准的 $1/2$ 波片和 $1/4$ 波片是对特定波长设计实现的。对荧光进行偏振分辨测量，需要这些器件在一个波段范围能够工作，这种情况一般采用消色差波片。这种波片能够实现特定的相移，在一定波段范围内不受光线波长变化的影响。消色差波片由两种不同材料的双折射晶体组成，其色散不一样。在设计的波段范围内，延迟的相位通过两种材料均衡补偿保持基本不变。通常波片的使用波段越短，制作难度越大，价格也较高。我们系统最初的设计使用波长为 $300\sim 1000\text{nm}$ ，根据能够选购的标准元件波段和实验中主要的样品体系分为 $300\sim 450\text{nm}$ 、 $450\sim 700\text{nm}$ 和 $700\sim 1000\text{nm}$ 分别实现。其中 $450\sim 700\text{nm}$ 和 $700\sim 1000$ 有标准产品可以选购， $300\sim 450\text{nm}$ 由于波长较短只能定制。通过和供货厂商多次沟通设计方案，我们对波段要求也做了一定修改，最终达到的精度如图 4.5，4.6 所示（数据由供货厂商提供）。

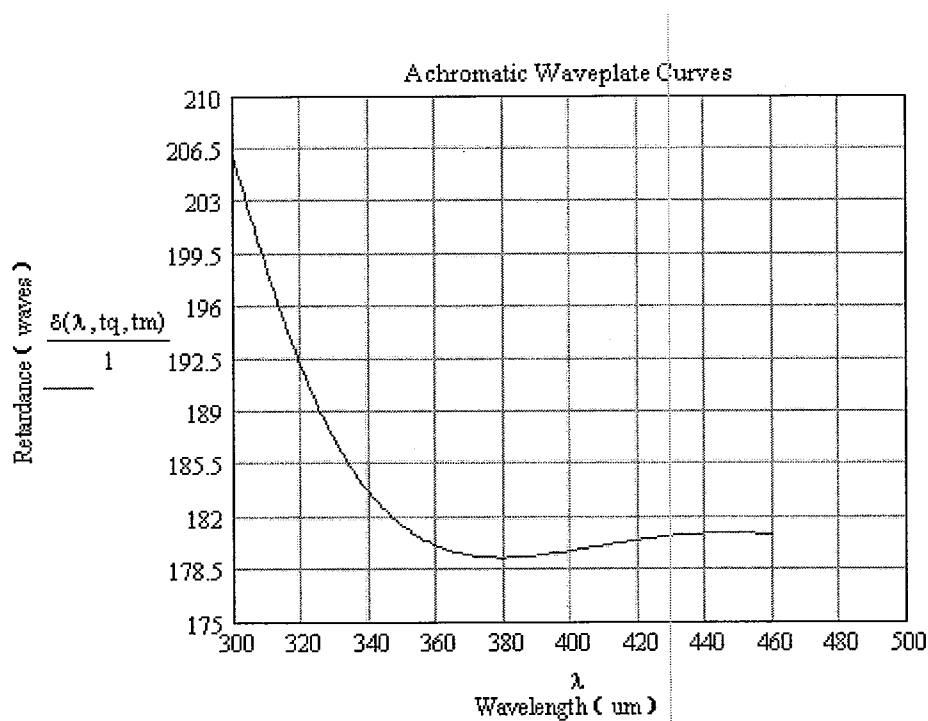


图 4.5 定制工作波段为 $300\sim 460\text{nm}$ 的 $1/2$ 波片相位延迟设计结果。

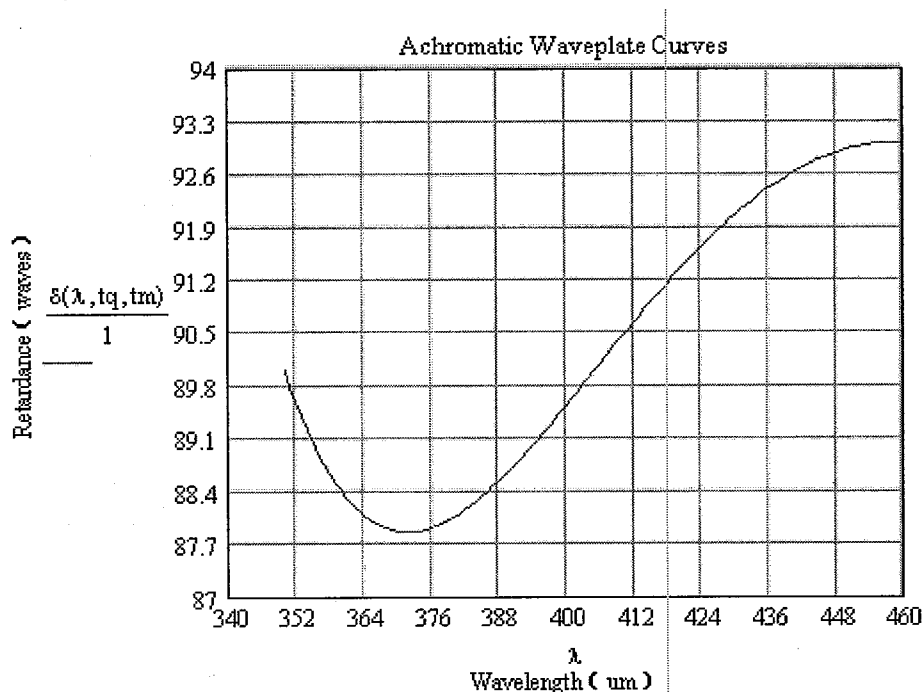


图 4.6 定制工作波段为 350~450nm 的 1/4 波片相位延迟结果。

根据供货厂商提供的元件外形尺寸我们设计加工了元件的夹持、调节机械零件。为了提高系统收集信号的强度，偏振元件都采用了通光孔径为 25.4mm 的器件。图 4.7a 为用 Solidworks 设计的波片支架，圆孔部分夹持波片，同时夹持部分圆柱体与矩形支架间可以调节任意角度并锁紧，这样可以方便地选择波片的角度。矩形支架四角的圆孔用于插入连杆构成笼式结构，方便悬挂滤波片或光阑等元件。图 4.7b 是 Babinet Soleil 补偿器支架装配效果图。图 4.8 为上述机械部件的实际装配效果。

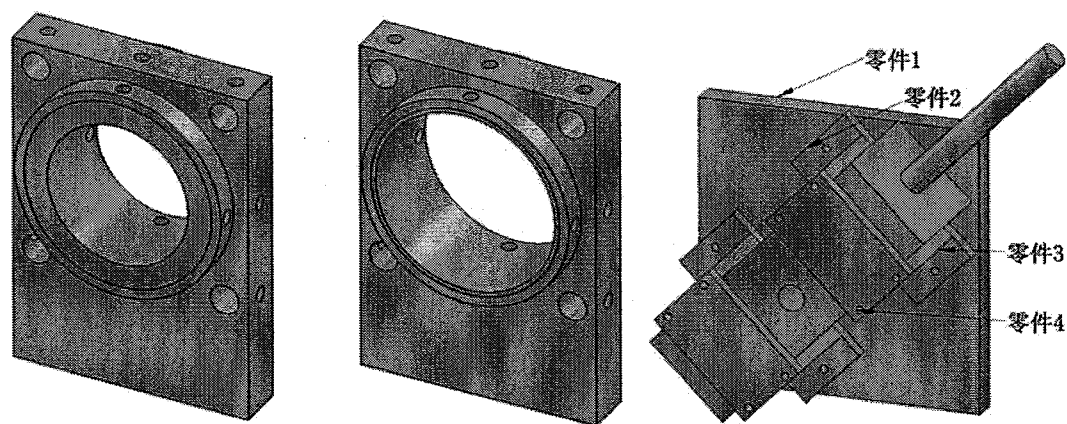


图 4.7 部分机械零件设计效果图。

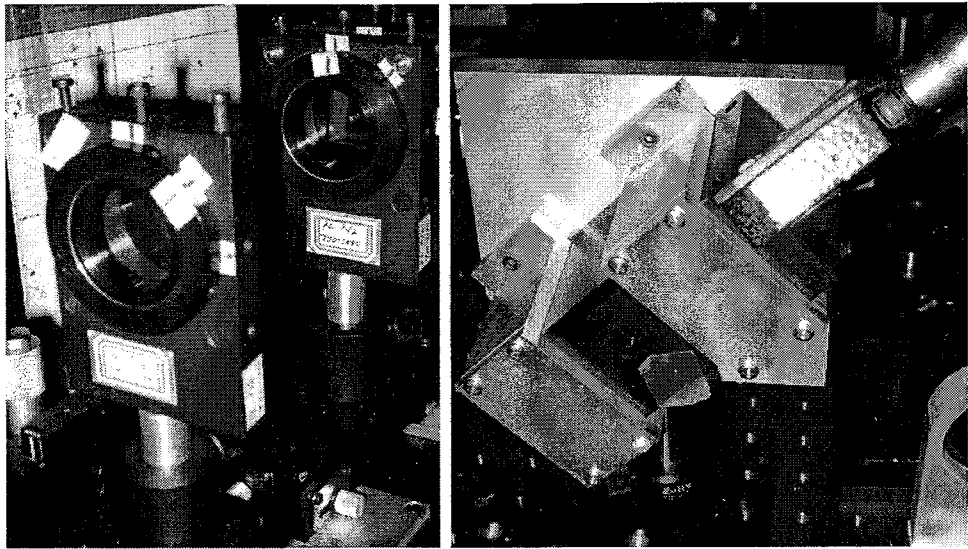


图 4.8 部分机械零件实际装配图。

4.3.3 显微光谱测量的实现

在图 4.4 所示的配置中，一般光斑的会聚直径在 $100\mu\text{m}$ 左右，不能对微纳结构进行有效探测。因此，我们同时也设计实现了显微光谱测量系统，主要用于单层 MoS_2 等样品光学性质的研究。图 4.9 是显微光谱测量部分实现的原理图，通过添加 4.3.3 节中介绍的偏振元件，也可以方便地实现偏振分辨测量功能。

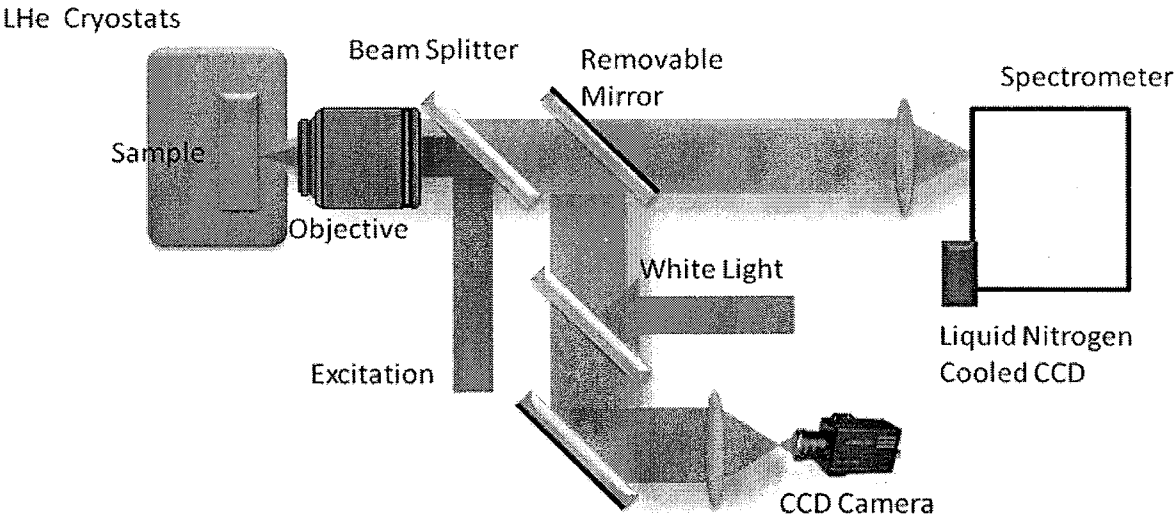


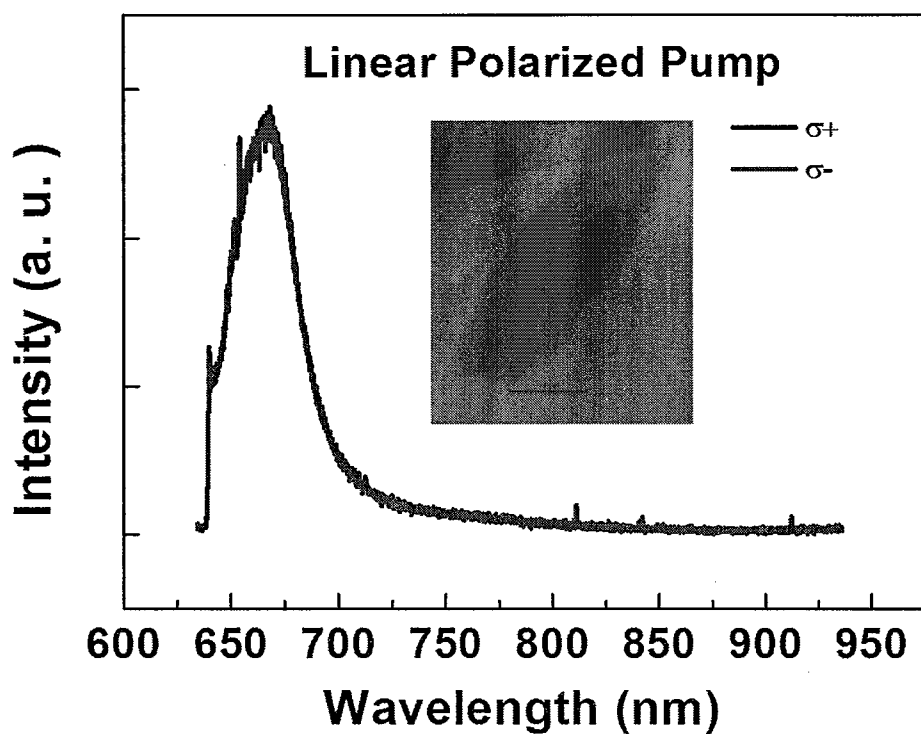
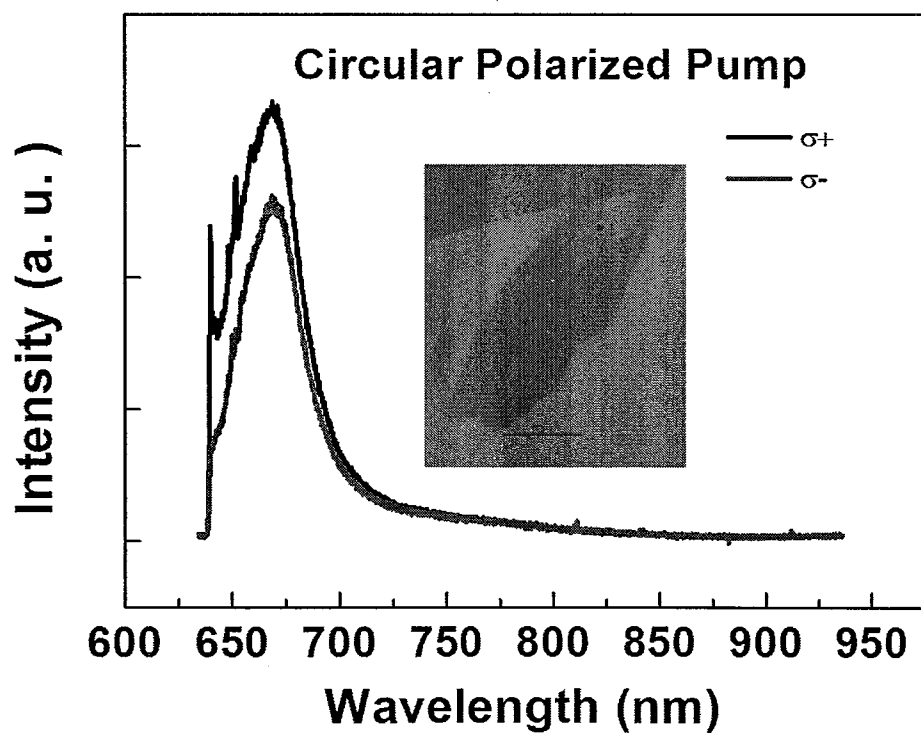
图 4.9 显微光谱测量系统示意图。

经过调制的激发光入射到分束片后被反射到显微物镜中，经过物镜会聚到样品表面激发样品。我们选用的两颗覆盖不同波段的 100 倍无限远显微物镜，可以

将光斑会聚到 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 尺寸。在测量过程中，同时需要对样品表面区域成像进行观察，确认激发光斑与样品位置关系。我们在荧光光路中添加了可以移除的反射镜，当需要观察样品表面时，该反射镜可以把显微物镜的成像光束导出。在成像光路上，通过分束片导入照明白光，对样品表面照明。样品成像通过会聚透镜成实像，最终被 CCD 相机记录，成像到显示器。

同样，对于显微成像部分，我们也根据采购的电动、手动平移台设计了连接支撑零件，最后组装实现设计功能。对于一套实验测量系统，功能原理设计、元件定制采购和辅助机械结构加工装配都很重要，但系统的最终校准调试更为关键。这一套显微偏振分辨荧光测量系统在初步搭建完成后，我们也花了大量时间对系统的准确性进行优化和校准。

对于显微荧光测量，激发光一般由经过显微物镜照射到样品，这样要求采用如图 4.9 中所示的分束片导入激发光。当采用圆偏振激光激发样品时，由于该分束片对其 S 分量和 P 分量的反射率不同，使得到达样品表面的激光变为椭圆偏振光。因此在实际实验操作中，我们通过 Babinet Soleil 补偿器调节入射激光，并移除显微物镜，在激光经过分束片反射后用偏振片测量各个方向的功率。最终调节使得入射到样品表面的椭圆偏振光长短轴方向功率最接近，并根据 4.3.1 节中介绍的椭圆偏振光的线偏振极化度和圆偏振极化度关系，计算出实际激发光的圆偏振极化度。这里给出我们采用 633nm 激光实验时对激发光调制后的相关数据。激发光通过分束片反射后，其不同方向功率的最大值和最小值分别为 $476\mu\text{W}$ 和 $626\mu\text{W}$ ，由此可以计算出线偏振极化度为 $P_l = 14\%$ ，根据 $P_l^2 + P_c^2 = 1$ 可以得出 $P_c = 99\%$ ，即实际的激发光基本为圆偏振光。另外，我们对系统的偏振分辨能力进行了校验。我们在图 4.9 中样品的位置放置平面反射镜，将入射的接近 100% 的右旋圆偏振光反射进入偏振分析部分。通过转动 $1/2$ 波片，分别测得左旋圆偏振分量功率为 $162\mu\text{W}$ ，右旋圆偏振分量测量结果为 $2\mu\text{W}$ 左右，偏振分辨的误差很小。


 图 4.10 线偏振光激发单层 MoS₂ 偏振分辨荧光测量结果。

 图 4.11 圆偏振光激发单层 MoS₂ 偏振分辨荧光测量结果。

我们采用这一套显微偏振分辨荧光测量系统，对单层 MoS₂ 进行了测量，如图 4.10 和 4.11 所示，其中插图为在 Si 片表面制备的单层 MoS₂ 样品的照片，红

点标记位置为探测位置，图中直线标尺长度 $10\mu\text{m}$ 。在采用线偏光激发情况下（见图 4.10），其荧光左右旋偏振分量一致，重合得很好。在采用圆偏振光激发样品时（见图 4.11），其荧光呈现圆偏振极化，这与相关理论的预言符合。这方面的研究结果将在第八章中做详细介绍。

4.4 角度分辨光谱测量系统

除了前面介绍的显微偏振分辨光谱测量系统，我们基于 iHR550 系统还实现了角度分辨光谱测量功能。角度分辨光谱系统的实现通常有两种方案。一种如图 4.12a 所示，采用机械旋转结构把光纤探头放置于相应角度，通过光纤把信号送入光谱仪系统。这种方案优点是可以探测的角度范围大，但每一个角度都需要单独测量，完成一次大角度范围测量花费时间较长。图 4.12b 中是用对透镜 L1 傅里叶平面成像的方法实现角度分辨光谱测量的示意图[87]。样品特定角度的发光经过透镜 L1 后会聚到虚线处的傅里叶平面，由 L2 和 L3 透镜将其成像到光谱仪的狭缝处，可以看出沿着狭缝方向（在我们的配置中是竖直的方向）不同位置的信号来源于样品发光的不同角度。iHR550 系统中采用的是 1024×256 的面阵 CCD 探测器，对样品荧光采用成像模式记录数据就可以得到 x （水平）方向为波长，

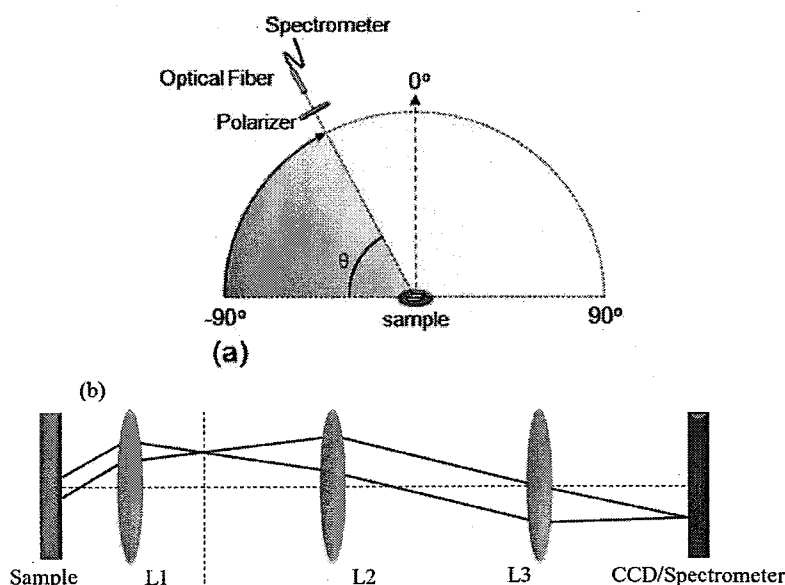


图 4.12 两种角度分辨光谱测量的实现方案。

y （竖直）方向为角度的角度分辨光谱信息。我们基于 iHR550 系统实现了这两

种方案的角度分辨光谱测量系统。

图 4.13 是我们采用 Solidworks 设计，由物理所机械加工厂加工实现的角度分辨机械装置照片。光纤探头有三个维度可以调节，基本覆盖了样品发光的所有角度，光纤把信号输入到光谱系统。此外，我们还设计制作了只在水平面内扫描的角度分辨机械装置，降低了扫描维度，但提高了角分辨的精度。图 4.14 为我们采用机械旋转方案测得的角度分辨光谱结果。这里采用的样品是图形化衬底 GaN 量子阱结构。

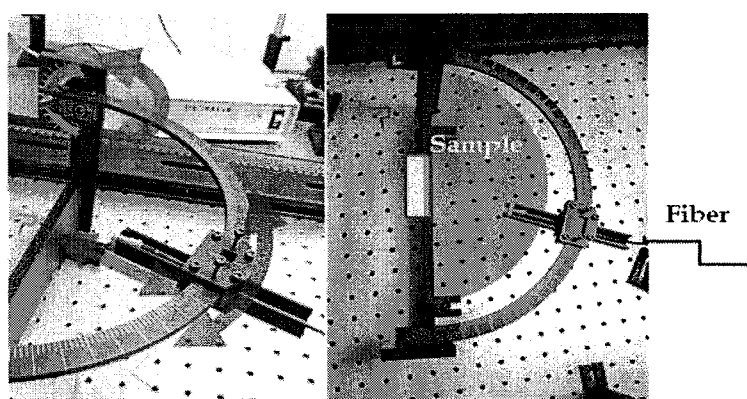


图 4.13 机械旋转式角度分辨光谱。

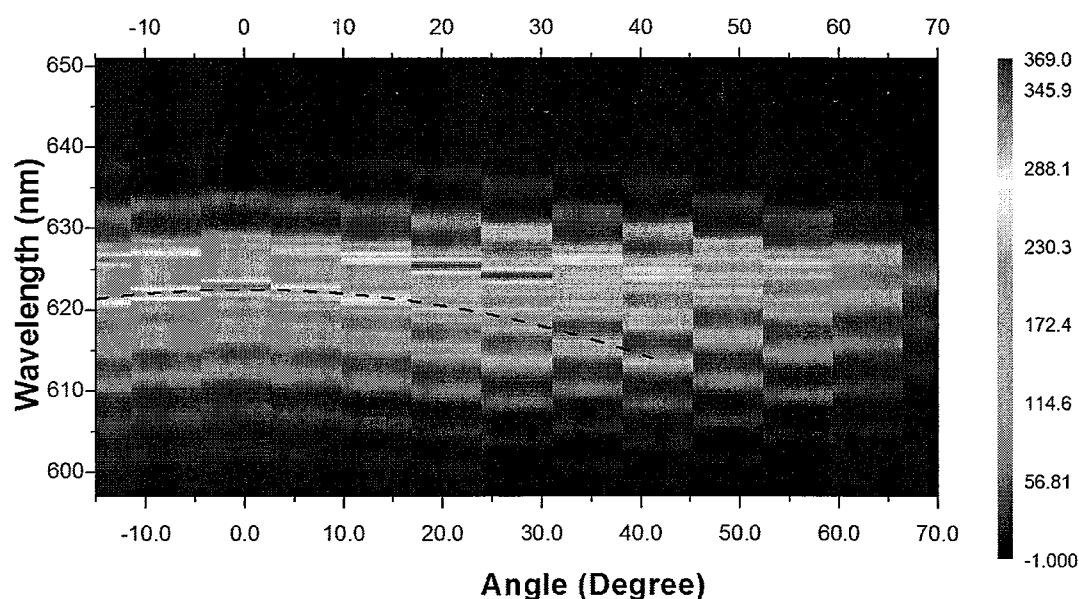


图 4.14 机械旋转式角度分辨光谱测量结果。

我们通过在显微光谱测量系统中显微物镜后添加透镜，使其傅里叶平面的信息成像到光谱仪狭缝处，实现图 4.12b 介绍的角度分辨光谱测量方案。在这种角度分辨测量中，探测角度受限于显微物镜的数值孔径。例如物镜数值孔径为 0.57

时, 根据 $N.A.=n\sin\theta$ 可以计算得到探测角度的范围为 $\pm 37^\circ$ 左右。根据 CCD 探测器 y 方向像元数目能够得到最终的角度分辨能力。如图 4.15 所示, 我们采用这

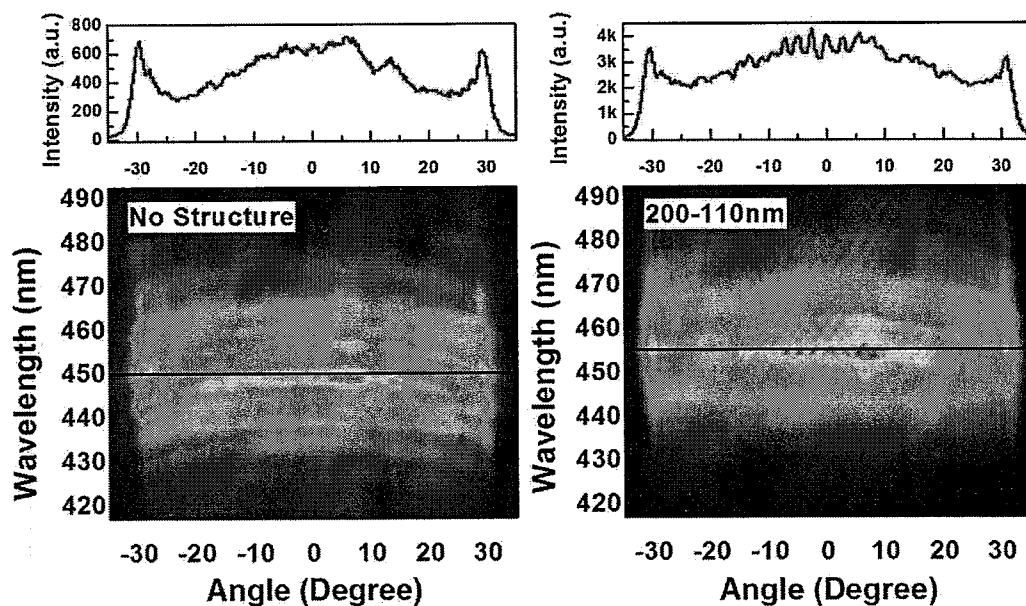


图 4.15 光子晶体 LED 的角度分辨光谱测量结果。

种方案对表面制备了光子晶体的 GaN LED 器件进行了角度分辨光谱测量。可以看出在样品表面制备了周期 200nm 直径 100nm 孔洞组成的光子晶体结构以后, 器件的远场发光被光子晶体结构调制, 同时由于光子晶体对样品面内波导模的抽取作用, 使得同样激发功率下发光强度也大大增强。

第五章 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中电场调控自旋输运的实验研究

5.1 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中的自旋弛豫和电场调控

在 GaAs 等 III-V 族半导体材料中, DP 机制是重要的自旋弛豫机制。第三章中回顾了不同晶向下量子阱中有效磁场的 BIA 项和 SIA 项的具体特点, 为调控电子自旋提供了途径。外加电场对自旋弛豫时间、扩散长度等的调控在自旋电子器件的设计实现中非常重要。在 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中, 忽略电子波矢立方项的条件下, BIA 项与 SIA 项形式相同, 总有效磁场可以通过外加电场调控增加或者减小。这意味着在 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中通过外加电场可以有效抑制电子自旋弛豫过程, 延长电子自旋弛豫时间。理论上, 很早就对这样的结果进行了预言[94]。实验上, 法国的 MARIE 小组与我们小组合作, 在 2012 年首先实现了 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱外加电场对自旋弛豫时间的调控[21], z 方向自旋弛豫时间从 500ps 延长至超过 30ns。实验上采用 NIP 结构, 多量子阱层置于 I 层, 在 N 型层和 P 型层施加反向偏压, 利用时间分辨偏振荧光光谱技术表征自旋弛豫时间。与理论预言的结果一致, 垂直方向和面内的自旋弛豫时间都得到延长。

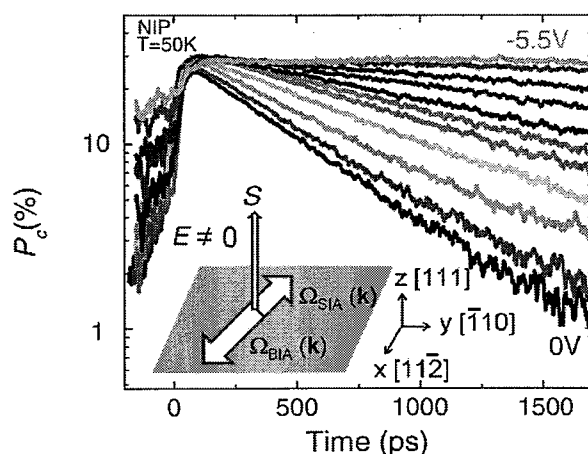


图 5.1 (111)量子阱中电场调控自旋寿命的实现, 引自文献[21]。

与法国 MARIE 小组合作, 我们小组对这一体系进行了进一步研究。在实现外加电场对自旋弛豫时间控制的基础上, 在实验上证实了 BIA 项符号对生长衬底 A、B 面的依赖性[95], 这个结果对于实际的自旋器件设计有重要意义。在这

些工作基础上, 本论文中着重对电场调控下自旋的输运性质进行了研究。在自旋电子学器件的设计中, 自旋扩散长度是一个重要参数。我们成功实现了外加电场对样品中电子自旋扩散长度的调控, 在-5V 偏压下自旋扩散长度增大一倍, 并同时获得被研究样品中的 Dresselhaus 和 Rashba 系数。另外, 我们还在较高温度区域实现了外加电场对自旋弛豫时间的调控。

5.2 电场调控自旋输运性质的研究

5.2.1 样品结构和实验配置

实验样品是采用分子束外延技术在 (111) B 衬底上生长的 NIP 结构多量子阱 (111)B 衬底相对于 (111)A 面有 3° 偏离。NIP 结构具体为: 衬底/200nm GaAs 缓冲层/500nm 掺杂浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ GaAs p 型层/100nm $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 势垒层/多量子阱层/70nm $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 势垒层/10nm 掺杂浓度为 $2.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ GaAs n 型层。图 5.2 为样品结构示意图。其中多量子阱为 20 周期的 GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 量子阱, 垒层宽度 $L_B=12\text{nm}$, 阱宽 $L_W=15\text{nm}$ 。通过刻蚀使样品 p 型层一部分暴露, 通过银胶在 p 型层和 n 型层表面引出金线施加偏压。

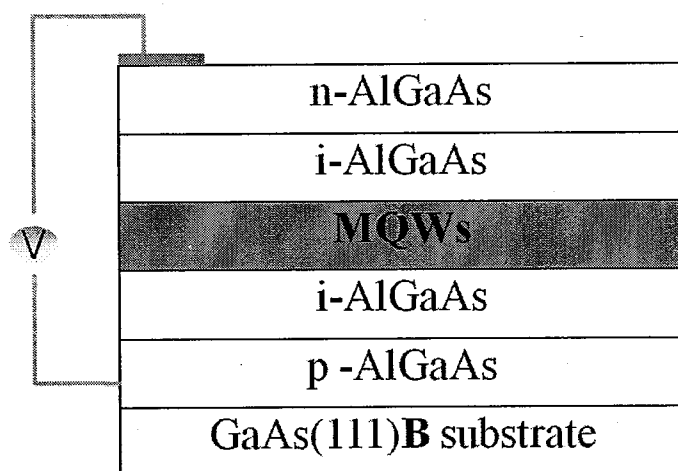


图 5.2 样品结构示意图。

我们采用第三章中介绍的瞬态自旋光栅技术对样品进行了研究。泵浦光的功率为 5mW, 探测光功率为 0.05mW。采用的波长为 Kerr 信号最大处对应的波长。实验配置中, 泵浦光和探测光都入射到同一片周期为 d 的相位掩模版 (Phase Mask), 分成四束后经过球面反射镜形成平行的箱式结构。两束泵浦光为偏振

方向相互垂直的线偏振光，最终会聚到样品表面同一点，形成偏振态空间调制的光场分布，光斑直径约为 $200\mu\text{m}$ 。根据跃迁选择定则，激发的载流子自旋取向将形成周期性排布，即自旋光栅。自旋光栅的周期与相位掩模版周期和所用球面会聚透镜焦距有关，为 $\Lambda = \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{d}{2}$ ，其中 f_1 和 f_2 是球面会聚透镜的焦距，在我们的

实验配置中 $f_1=f_2$ 。相应的自旋光栅波矢为 $q=2\pi/\Lambda$ ，可以通过选取不同的相位掩模版周期 d 来改变。实验中我们采用了周期为 5、6、7、 $8\mu\text{m}$ 的相位掩模版。时间延迟的探测光被分为两束，其中一束为探测光，另一束为参考光，用于实现外差探测配置。经自旋光栅衍射的探测光的强度反应了相应时间延迟下自旋光栅的自旋极化度，通过对不同时间延迟的衍射信号强度进行记录，可以描绘出自旋光栅的衰退曲线，其衰退过程可以用 $I_{SG}=A\exp(-\Gamma_s\Delta t)$ 描述，其中 A 为常数， Γ_s 为自旋光栅的衰退速率， Δt 是泵浦光和探测光之间的时间延迟。 Γ_s 与自旋扩散系数的关系为 $\Gamma_s = D_s q^2 + \frac{1}{T_s}$ ，其中 D_s 为自旋扩散系数， T_s 是自旋寿命。通过采用

不同周期的相位掩模版，我们可以测得不同光栅波矢 q 下的自旋光栅衰退速率，通过拟合 Γ_s 和 q^2 之间的线性关系可以得到自旋扩散系数。

5.2.2 自旋输运的电场调控

首先对施加偏压的样品进行光致荧光光谱测量，50K 时结果如图 5.3 所示。由于量子限制 Stark 效应（Quantum Confined Stark Effect, QCSE）[96, 97]，发光峰随反向偏压增加（由 n 型层指向 p 型层）发生红移，同时光谱强度减小。在这种结构样品中，由于 pn 结的内建电场，能带发生倾斜。随着反向偏压的增大，这种倾斜继续增加，降低了导带和价带间的跃迁能量，使光谱发生红移；于此同时，电子和空穴波函数空间分离进一步增大，因此光谱强度也随之降低。发光峰的移动与实际施加到量子阱层电场强度有关，实验上通过发光峰的峰位得到量子阱层的实际电场强度。同时，我们利用时间分辨 Kerr 旋转技术（TRKR）进行了电场对电子自旋寿命调控的研究，结果如图 5.4 所示。在 50K 温度下，当电压从 0.4V 变化到 -2.6V 时，自旋寿命从 380ps 增加到 830ps。

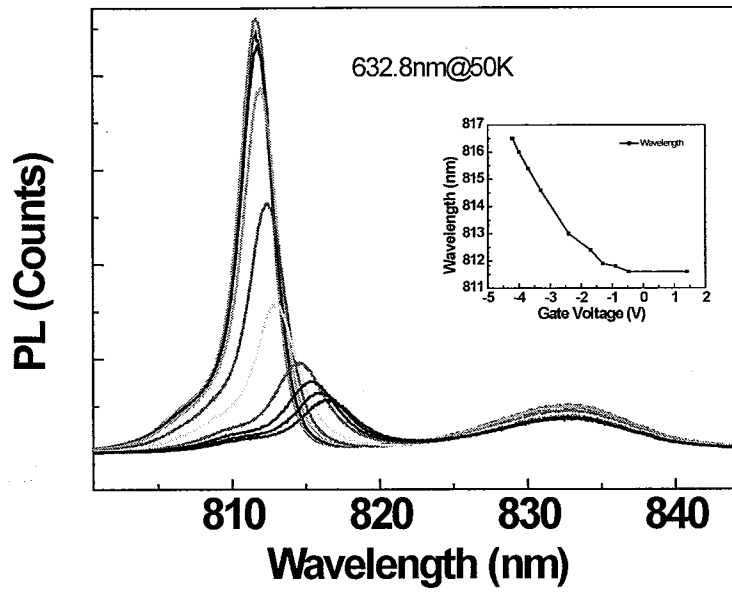


图 5.3 外加偏压下样品光致荧光光谱测量结果。

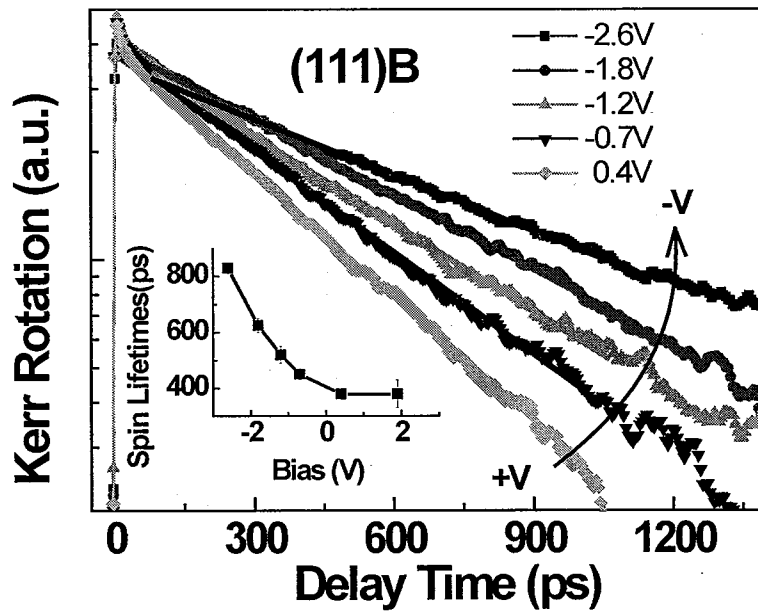


图 5.4 外加偏压对自旋寿命的调控。

在完成上述表征后,我们采用瞬态自旋光栅技术对样品在不同偏压下的输运特性进行了研究。图 5.5a 给出的是外加偏压-1V 时,不同光栅波矢 q 的自旋光栅的衰退曲线,通过线性拟合得到相应的自旋光栅衰退速率。图 5.5b 中的插图为外加偏压为-1V 时,自旋光栅衰退速率和光栅波矢 q^2 的关系,根据 $\Gamma_s = D_s q^2 + \frac{1}{T_s}$ 采用线性拟合可以得到自旋扩散系数 $D_s=18.8\text{cm}^2/\text{s}$ 。在偏压 0~-5V 范围内,自旋

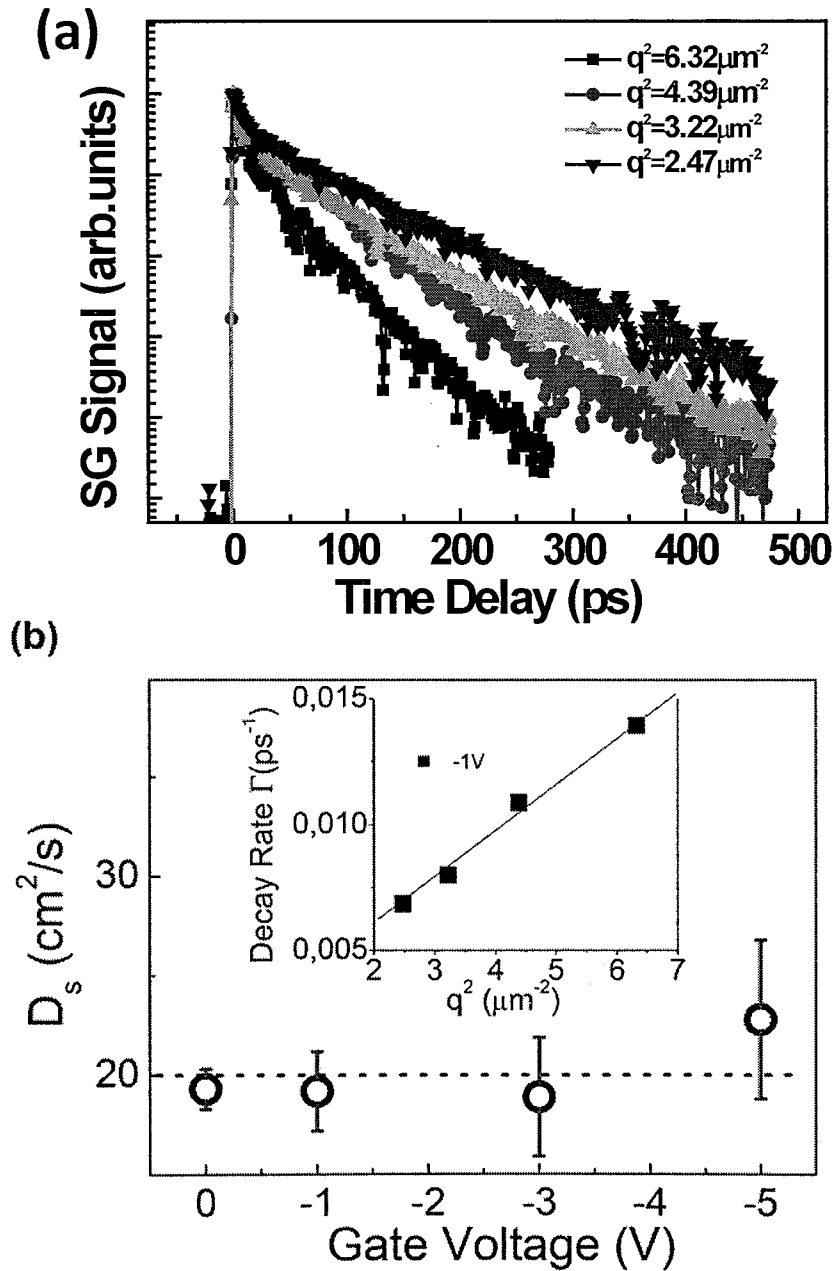


图 5.5 瞬态自旋光栅测量结果。

扩散系数没有明显变化, 为 $20 \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右。这一结果与非掺杂 GaAs 量子阱中已有报道是相吻合的[98-100]。

自旋扩散长度 L_S 由自旋寿命 T_S 和自旋扩散系数 D_S 决定: $L_S = \sqrt{D_S T_S}$ [78, 101]。自旋寿命 T_S 可以由 TRKR 测量得到, 也可以采用偏振、时间分辨荧光光谱分别测得载流子寿命 τ 和自旋弛豫时间 τ_S 后通过 $1/T_S = 1/\tau_S + 1/\tau$ 求得。图 5.6 是采用偏振、时间分辨荧光光谱得到的自旋寿命和自旋弛豫时间与电场的关系曲线。外加偏压从 0V 增加到 -5V, 自旋弛豫时间 τ_S 从 500ps 增加到 30ns, 受限于载流子寿命, 自旋寿命 T_S 由 400ps 增大到 1700ps。由此可以得到自旋扩散长度随外加偏压的变化关系, 如图 5.7 所示。随着外加偏压增大, 自旋扩散长度达到 $1.8\mu\text{m}$ 。这一结果在实验上演示了电场对自旋扩散长度的调控, 为自旋器件的设计提供了新的设计思路。在本征半导体量子阱中, 虽然在高电场情况下自旋弛豫时间随外加偏压大幅增长, 但是自旋寿命受限于载流子寿命, 这使得自旋扩散长

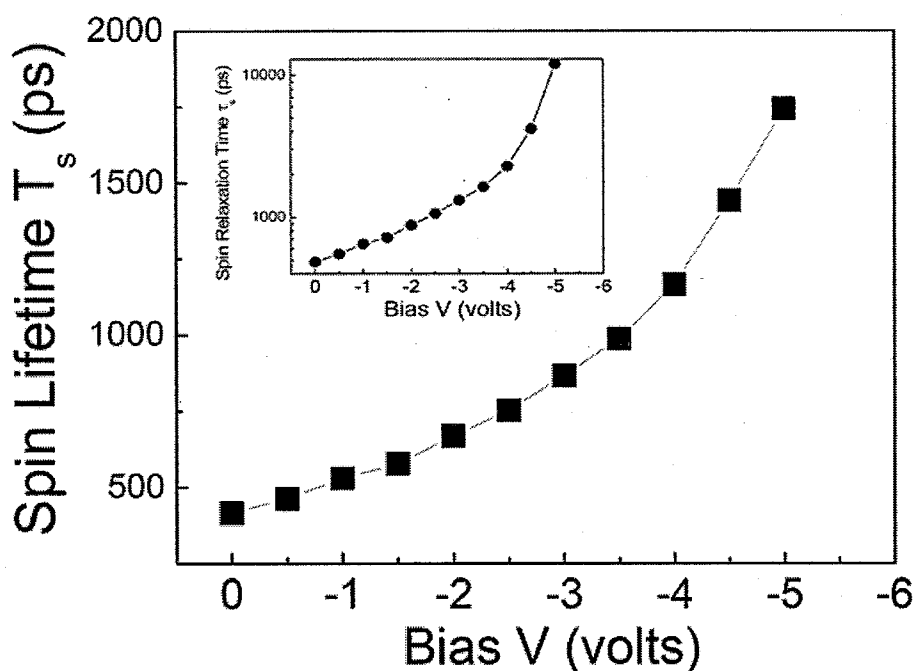


图 5.6 不同偏压下自旋弛豫时间和自旋寿命的变化。

度的调控范围受到限制。未来我们将在 n 型掺杂量子阱中调控自旋扩散长度, 避免载流子寿命的影响。

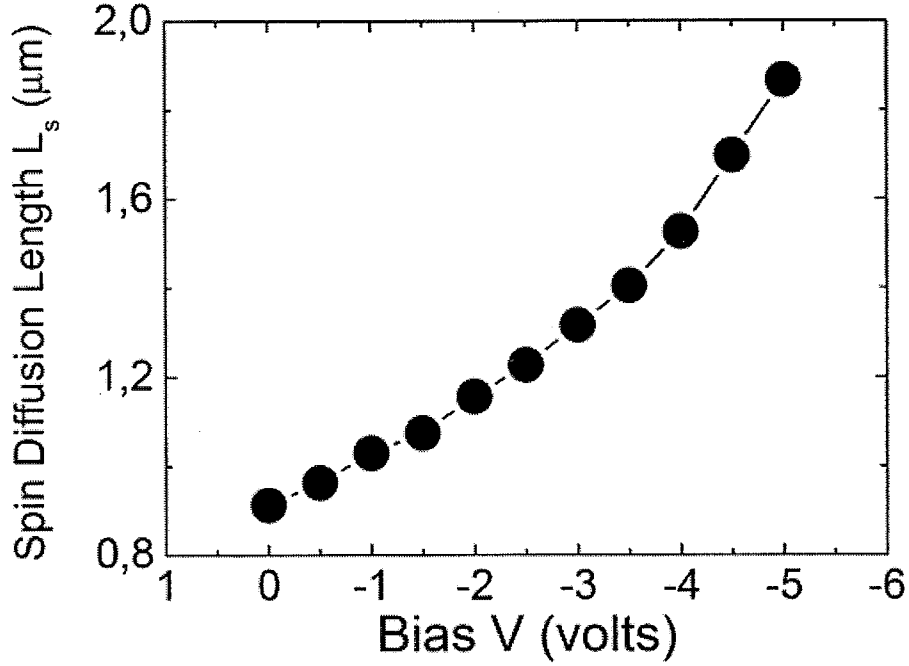


图 5.7 不同偏压下自旋弛豫时间和自旋寿命的变化。

5.2.3 Dresselhaus 系数和 Rashba 系数的实验测定

上述实验结果不仅证实了外加电场对自旋扩散长度的调控,同时也给出了一种测定 Dresselhaus 系数和 Rashba 系数的有效方法。忽略 k 的立方项条件下, Dresselhaus 项产生的有效磁场的形式为[94]

$$\Omega_{BIA}(k_{||}) = \frac{4\gamma}{\hbar\sqrt{3}} \langle k_z^2 \rangle (k_y, -k_x, 0) = \frac{\beta}{\hbar} (k_y, -k_x, 0) \quad (5-1)$$

其中 γ 为 Dresselhaus 系数[102], z 方向为量子阱生长方向。外加电场引起的 SIA 项有效磁场为[93]

$$\Omega_{SIA}(k_{||}) = \frac{2aE}{\hbar} (k_y, -k_x, 0) \quad (5-2)$$

其中 E 是外加电场, a 是正值常数, 即 Rashba 系数。最终总有效磁场表达式

$$\Omega_{Tot}(k_{||}) = \Omega_{BIA}(k_{||}) + \Omega_{SIA}(k_{||}) = \left(\frac{\beta}{\hbar} + \frac{2aE}{\hbar} \right) (k_y, -k_x, 0) \quad (5-3)$$

根据 DP 弛豫机制, 相应的 z 方向自旋弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_s} = \langle \Omega_{Tot}^2 \rangle \tau_p^* \quad (5-4)$$

这里 τ_p 为电子动量弛豫时间。将(5-3)式带入(5-4)，并取 $k_B T = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*}$ ， m^* 为电子有效质量，可以得到

$$\beta + 2aE = \hbar^2 (2m^* k_B T \tau_s \tau_p^*)^{-1/2} \quad (5-5)$$

其中，电子动量弛豫时间 τ_p 可由瞬态光栅测量结果，利用爱因斯坦关系得到，即

$$\tau_p = \frac{m^* \mu}{e} = \frac{m^* D_e}{k_B T} \quad (5-6)$$

其中 D_e 是电子扩散系数， μ 为电子迁移率。对于实验中的非掺杂量子阱样品，有 $D_e = D_s[100]$ 。通过测得的自旋扩散系数 D_s 可以得到电子动量弛豫时间 $\tau_p \sim 200\text{fs}$ ，在实验中采用的电压范围内， τ_p 基本上为常数。应用上述结果，利用式(5-5)画出 $\beta + 2aE$ 曲线，如图 5.8 所示。通过线性拟合，截距和斜率直接给出

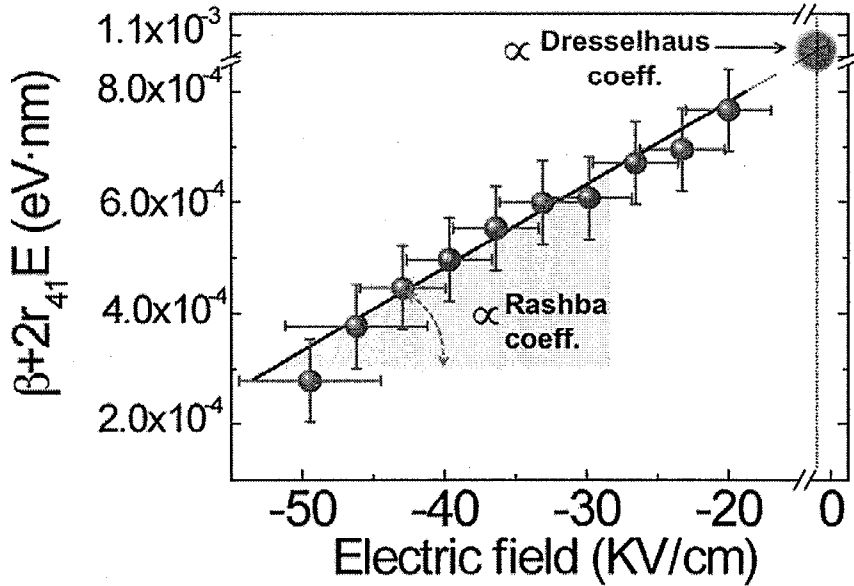


图 5.8 通过对 $\beta + 2aE$ 拟合得到系数 a 和 β 。

Dresselhaus 系数和 Rashba 系数。结果为 $\beta = 1.06 \pm 0.05 \times 10^{-3} \text{eV} \cdot \text{nm}$ ，对应的 Dresselhaus 系数 $\gamma = 18 \pm 2 \text{eV} \cdot \text{\AA}^3$ ，Rashba 系数拟合结果为 $a = 7 \pm 1 \text{e} \cdot \text{\AA}^2$ 。该结果与目前已有的理论和实验报道相吻合[103-106]。

Dresselhaus 和 Rashba 系数的准确测量对自旋电子学的基础研究和器件应用

都非常重要，一直被研究者关注。以往研究中涉及的测量技术只给出 Rashba 和 Dresselhaus 项系数的强度比例或只能准确得到其中一项。我们采用的测量方法，可以同时给出样品中 Dresselhaus 和 Rashba 系数，并且这种方法不限于 GaAs 量子阱样品，沿 (111) 晶向生长的闪锌矿 III-V 或 II-VI 族半导体量子阱都可以采用这种方法进行表征测定。

5.3 高温区电场调控自旋弛豫

电场调控自旋弛豫时间和自旋扩散长度的实验工作是在较低温度区域 (50K) 实现的。对半导体自旋电子学的器件应用而言，在更高温度区域甚至室温下电场对自旋弛豫的调控具有更重要的意义。在 (111) GaAs 量子阱体系中，我们实现外加电场对电子自旋弛豫调控后，类似的结果陆续被报道[23]，最高调控温度为 60K。在前面实验研究的基础上，我们与合作小组尝试了更高温度下电场对自旋弛豫的调控，成功实现了 250K 下外加电场对电子自旋弛豫时间的调控。

当温度升高，量子阱中电子面内波矢分布将分散到更大范围，同时占据更多的高能量态。这时 Dresselhaus 立方项的影响越来越重要。考虑了立方项后总的有效磁场表达式为[107, 108]

$$\Omega = \Omega_{BIA} + \Omega_{SIA} \equiv \begin{cases} \Omega_x(k) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \left(2\langle k_z^2 \rangle - \frac{k_{||}^2}{2} \right) + 2aE \right) k_y \\ \Omega_y(k) = -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \left(2\langle k_z^2 \rangle - \frac{k_{||}^2}{2} \right) + 2aE \right) k_x \\ \Omega_z(k) = \frac{2\gamma}{\hbar} \left(\frac{3k_x^2 k_y - k_y^3}{\sqrt{6}} \right) \end{cases} \quad (5-7)$$

其中 γ 为 Dresselhaus 系数， $k_{||}^2 = k_x^2 + k_y^2$ 。在较高温度区域，要实现 Dresselhaus 和 Rashba 项有效磁场的抵消，一种可能的方案是采用较窄的量子阱样品。降低量子阱宽度 L_w 将增大 $\langle k_z^2 \rangle$ ，这里 $\langle k_z^2 \rangle = (\pi/L_w)^2$ ，由此可以减小立方项的相对影响，可能在较高的温度区域实现外加电场对自旋弛豫时间的调控。

实验采用的样品结构与 5.2 节中所采用的样品类似, 如图 5.9 所示, 量子阱宽度由 15nm 降低到 12nm。样品采用分子束外延技术在 (111) A $\pm 5^\circ$ 衬底上生长, 多量子阱部分为 20 周期 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 量子阱, 阱宽 L_W 为 12nm, 垒宽为 30nm。同样, 量子阱层也置于 NIP 结构中。样品具体结构为: 衬底/200nm GaAs 缓冲层/500nm 掺杂浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ GaAs p 型层/100nm Al_{0.3}Ga_{0.7}As 势垒层/多量子阱层/70nm Al_{0.3}Ga_{0.7}As 势垒层/10nm 掺杂浓度为 $2.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ GaAs n 型层。外加偏压同样由表面的 n 电极和刻蚀后得到的 p 电极施加。

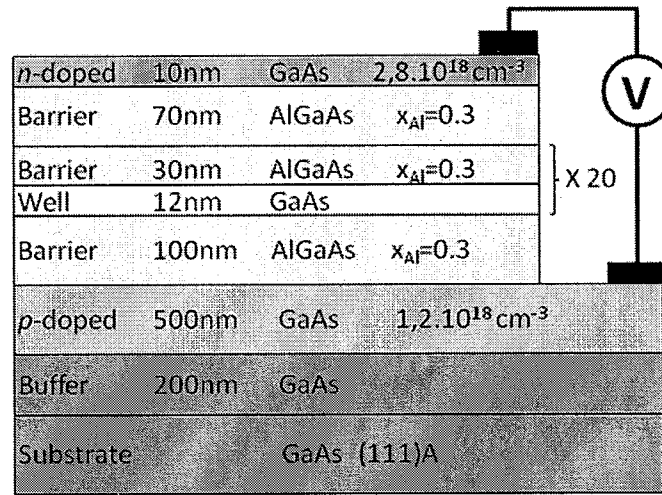


图 5.9 样品结构示意图。

在对这组样品的研究中, 通过与 MARIE 小组合作, 采用时间分辨荧光光谱技术对样品进行表征。激发光调制为圆偏振光, 使用分辨率 8ps 的条纹相机对样品发光中 σ^+ 和 σ^- 分量强度 I^+ 和 I^- 进行记录。根据第三章的介绍, 荧光的圆偏振极化度 $P_c = (I^+ - I^-) / (I^+ + I^-)$ 对应于电子自旋极化度, 从而实现对样品中自旋弛豫过程的表征。

在 75K 温度下, 我们对样品施加偏压, 观察到外加电场对自旋弛豫时间的调控作用, 如图 5.10a 所示。由于该样品采用的是 (111) A 衬底, 可以看到与图 5.4 中 (111) B 样品施加反向偏压延长自旋弛豫时间相反, 这里施加正向偏压抵消 Dresselhaus 项产生的有效磁场, 从而延长自旋弛豫时间[95]。当施加反向偏压时, 电场引起的 Rashba 项产生的有效磁场方向与 Dresselhaus 项产生的有效磁场方向相同, 使总的有效磁场增加, 自旋弛豫时间减小。另外, 在某些偏压下荧光圆偏振极化度的衰减并不是单 e 指数规律, 如图 5.10a 所示。这可能由于多量子

阱层两侧会积累电子和空穴，产生的电场会反过来影响量子阱层感受到的实际电场。因此，位于阱层中间部分和两端部分的量子阱受到不同的电场强度作用，引起自旋极化的非单 e 指数衰减[109]。图 5.10b 是温度为 75K 偏压 $V=+9V$ 时，荧光圆偏振极化度随时间的衰退过程。由此可以得到 z 方向的自旋弛豫时间 $\tau_s^z=1300ps$ ，相比 $V=0V$ 时的自旋弛豫时间增大一个数量级(见图 5.10a)。图 5.10b 中插图是在外加偏压下，样品荧光峰位的移动。外加偏压从 0V 增至+9V，样品

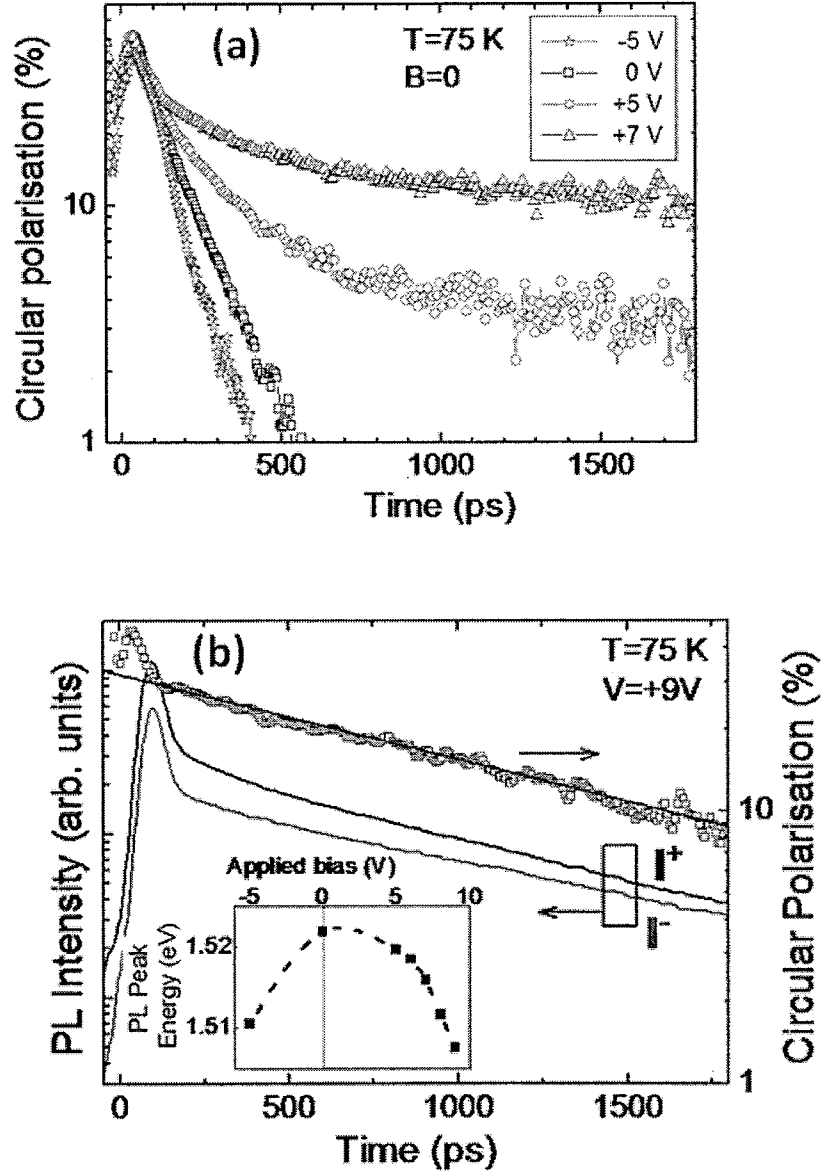


图 5.10 75K 下外加电场对自旋弛豫的调控。

荧光峰能量移动 16meV，对应的量子阱层上的电场强度变化约 70kV/cm[110]。

在 (111) 晶向量子阱中, 采用外加电场可以同时增加各个方向的自旋弛豫时间。施加横向磁场, 能够获得面内自旋弛豫的信息。如图 5.11a 所示, 在横向磁场作用下, 自旋绕外磁场进动。样品荧光的左旋和右旋分量强度随时间振荡, 其圆偏振极化度曲线振荡的同时呈 e 指数衰减, 其衰退速率为 $(1/\tau_s^z + 1/\tau_s^x)/2$ 。图中虚线所描绘的即为极化度衰减的包络, 通过拟合可以得到面内自旋弛豫时间 $\tau_s^x \approx 1000 \text{ ps}$ 。在不同偏压下进行这样的测量, 可以得到面内自旋弛豫时间随外加偏压的变化, 如图 5.11b 所示。在外加偏压为 +6V 左右 Dresselhaus 和 Rashba 项

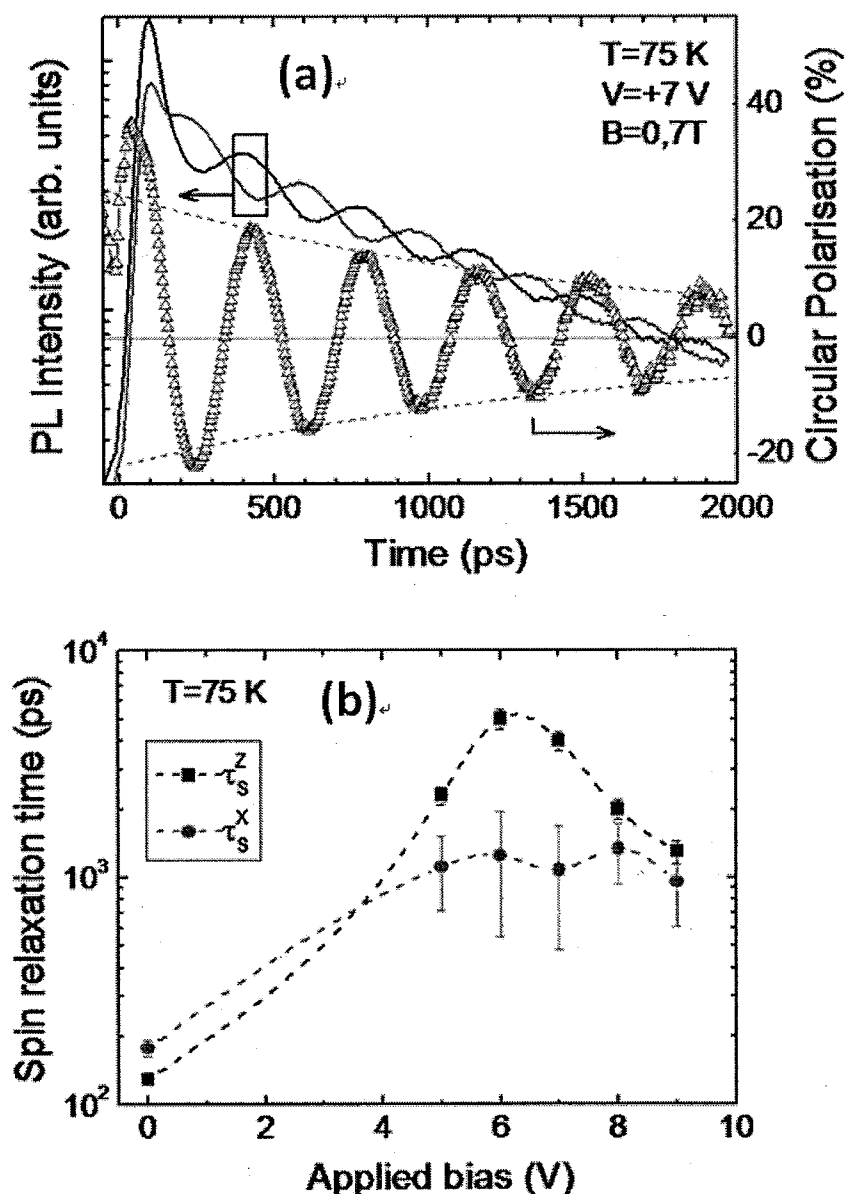


图 5.11 面内自旋弛豫在电场调控下的变化。

达到最大程度的相互抵消, 不论 z 方向还是面内的自旋弛豫时间都达到最大值。

在 0~6V 偏压范围内, 随电场的增加, 总有效磁场由于 Rashba 项的抵消作用不断降低, 自旋弛豫变慢。当电场大于 6V 后, 由于持续增加的 Rashba 项作用, 总有效磁场又开始增加, 使得自旋弛豫时间下降。在零偏压下, 总有效磁场 Ω 的 z 方向分量为 Dresselhaus 的立方项, 小于面内有效磁场。根据 DP 弛豫机制, z 方向的有效磁场决定面内自旋弛豫速率, 面内有效磁场决定 z 方向自旋弛豫速率, 因此没有外加偏压时 $\tau_S^z < \tau_S^x$ 。当外加偏压增加, Dresselhaus 项产生的有效磁场的面内分量被 Rashba 项不断抵消, 而 z 方向的有效磁场并不改变。这时 z 方向的 Dresselhaus 立方项成为面内自旋弛豫的一个主要原因, 而 z 方向的自旋弛豫由于面内有效磁场的显著减小得到明显的增加。在图 5.11b 中外加偏压大于 4V 后, 可以看到 $\tau_S^z > \tau_S^x$, 符合上述的理论分析。

在实验上, 我们进一步实现了更高温度下对自旋弛豫的调控。如图 5.12a 所示, 在 100K 温度下, 外加偏压由 0V 到 +5V 可以使得 z 方向自旋弛豫时间从 70ps 增加到 2000ps。在 250K 温度, 我们仍可以对自旋弛豫调控, 如图 5.12b 所示。当外加偏压由 -5V 变化到 +5V, 可以看到自旋弛豫时间增加 2 倍以上。这是目前我们所知道的在 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱结构中能够实现外加电场调控自旋弛豫的最高温度, 这为在室温下采用门电压方式调控电子自旋提供了新的思路。同时, 实验中采用的置于 NIP 结构中的窄量子阱设计方案, 也为自旋电子学器件的设计实现提供了有益参考。

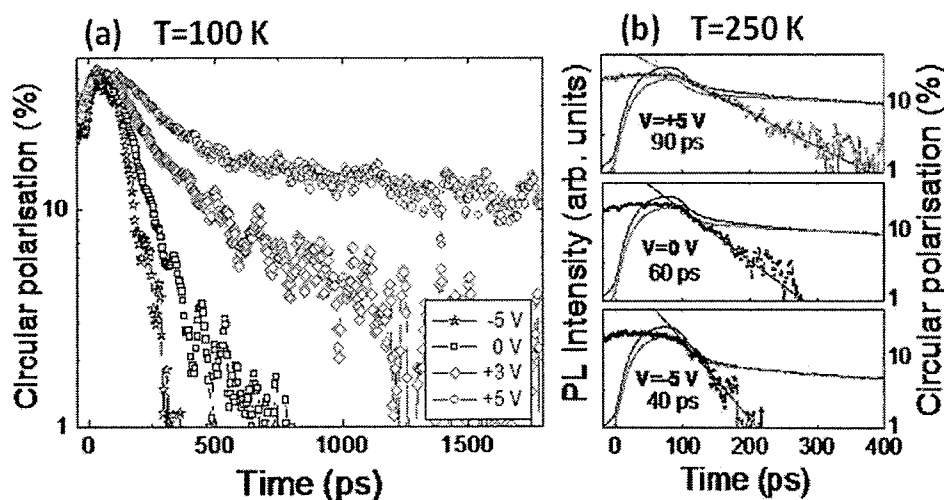


图 5.12 100K 和 250K 下外加电场对自旋弛豫的调控。

5.4 本章小结

我们通过对置于 NIP 结构中的 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱施加外电场, 首次实现门电压对自旋扩散长度的调控。在最大偏压下, 自旋扩散长度增大一倍。我们同时得到了对自旋电子学器件非常重要的 Dresselhaus 和 Rashba 系数。

采用阱宽较窄的量子阱结构, 在 250K 下实现了外加电场对样品自旋弛豫的调控。

第六章 立方相 GaN 中自旋动力学的实验研究

6.1 立方相 GaN 中的自旋特性

本论文的第五章介绍了 GaAs 体系下的研究工作，目前大部分半导体自旋电子学的研究也是基于 GaAs 基半导体材料开展的[3-5, 24]。不同半导体材料的属性和应用领域各异，在半导体自旋电子学的研究中，对不同材料中自旋属性的研究是必要的。本章将介绍在立方相 GaN 中关于自旋动力学的实验研究。

GaN 是一种应用非常广泛的宽禁带半导体材料，具有优异的光学特性和较强的化学稳定性，在照明、高温大功率器件和高频微波器件方面有重要应用[25, 26]。近年来，GaN、ZnO 这类宽禁带半导体材料中的自旋现象逐渐引起研究者的兴趣。其中一个关键性的进展是 Dietl 及其合作者采用平均场近似预言：GaN、ZnO 在掺杂 5%Mn 的情况下能够获得超过室温的居里温度 T_c [27]。GaN 中自旋-轨道耦合比 GaAs、InAs 等窄禁带材料弱。实验上观测到 Si 掺杂的六方相 GaN 中自旋寿命在 5K 下长达 20ns，并且在室温下仍然保持其自旋相干性 [111]。立方相 GaN 的晶格对称性高于六方相 GaN，理论研究预言立方相 GaN 中的自旋寿命非常长[28]。实验上已经证实立方相 GaN 中的自旋寿命可以达到 ns 量级，并且不随温度明显变化[112, 113]。此外，立方相 GaN 通常采用 GaAs 衬底生长，成本低、后续工艺成熟，具备进一步设计制造自旋器件的优良条件。因此，对立方相 GaN 中的自旋性质进行深入的研究具有重要意义。

我们采用 TRKR 技术对立方相 GaN 中的自旋现象进行了研究[114]。前期的研究工作观察到立方相 GaN 中 ns 量级的自旋寿命，室温下的自旋寿命仍长达 1.5ns，如图 6.1 所示。通过外加磁场，证实了在立方相 GaN 中垂直和面内方向自旋弛豫的各向同性，但其中的自旋弛豫机制仍有待进一步确认。本论文的研究中，我们通过改变外加磁场与样品角度和采用特定的圆偏振光激发样品，观察到样品中浅施主杂质中心的动态核极化。通过这些结果，可以对立方相 GaN 中的自旋弛豫机制做进一步讨论。

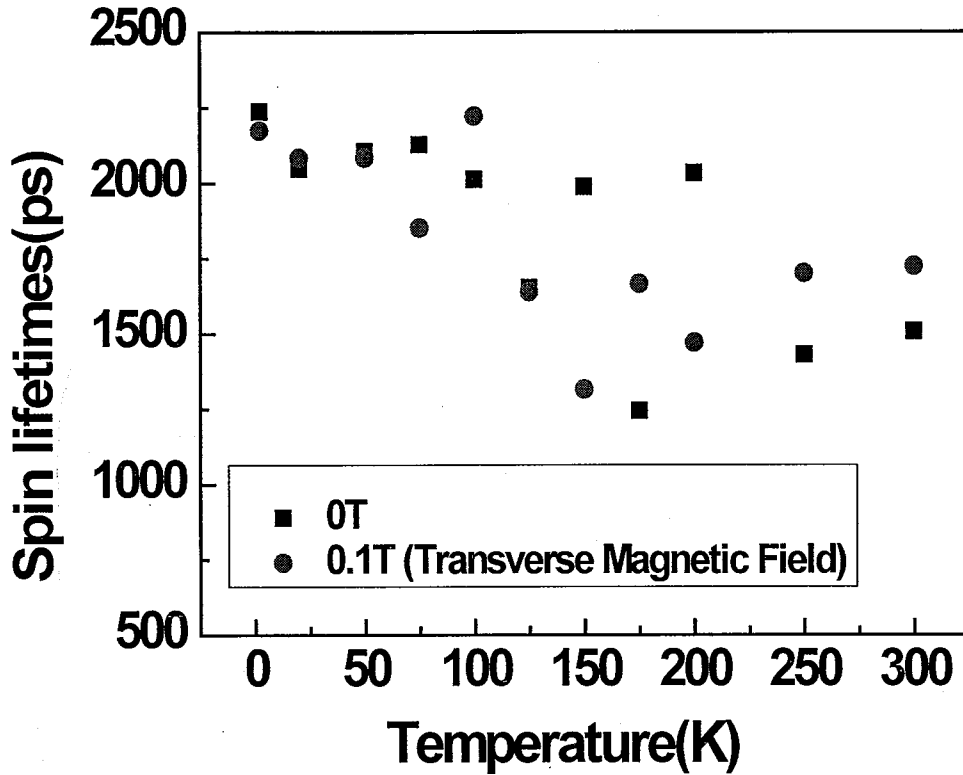


图 6.1 立方相 GaN 自旋寿命随温度的变化。

6.2 样品和实验配置

实验中采用的立方相 GaN 样品由有机金属化学气相沉积法在 (001) GaAs 衬底上生长得到。图 6.2 为样品在 10K 和 300K 下的 PL 谱[114]，在光谱中没有六方相 GaN 的发光信号，呈现出较高纯度的立方相 GaN 特征。实验采用的光源为 Coherent 公司的 Ti:Sapphire 锁模脉冲激光，由 LBO 倍频晶体将波长转换到紫外波段，波长范围为 350nm~450nm。样品置于牛津仪器公司的低温强磁场恒温器中。实验采用的测量配置之一为前面介绍的标准 TRKR 配置，另一种为样品与外加磁场成 45°角的配置，如图 6.3 所示。圆偏振的泵浦光以 45°入射角进入样品，考虑到样品折射率为 2.3，则产生的自旋极化 S 与外加磁场 B 成 27°角。在外加磁场下，自旋将绕磁场进动，因此探测光经过样品反射后的 Kerr 信号将出现振荡。

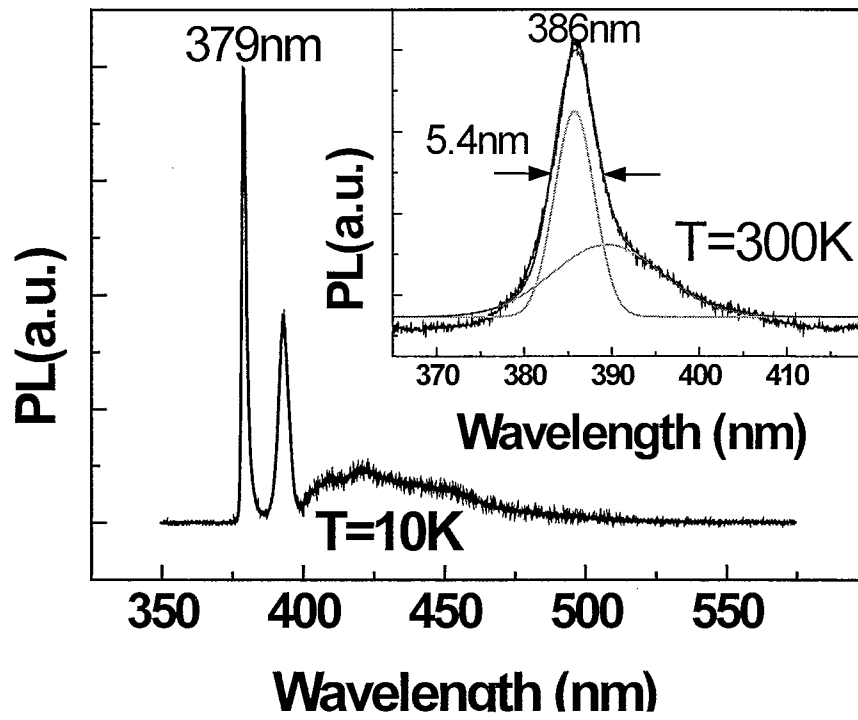


图 6.2 立方相 GaN 光谱测量结果。

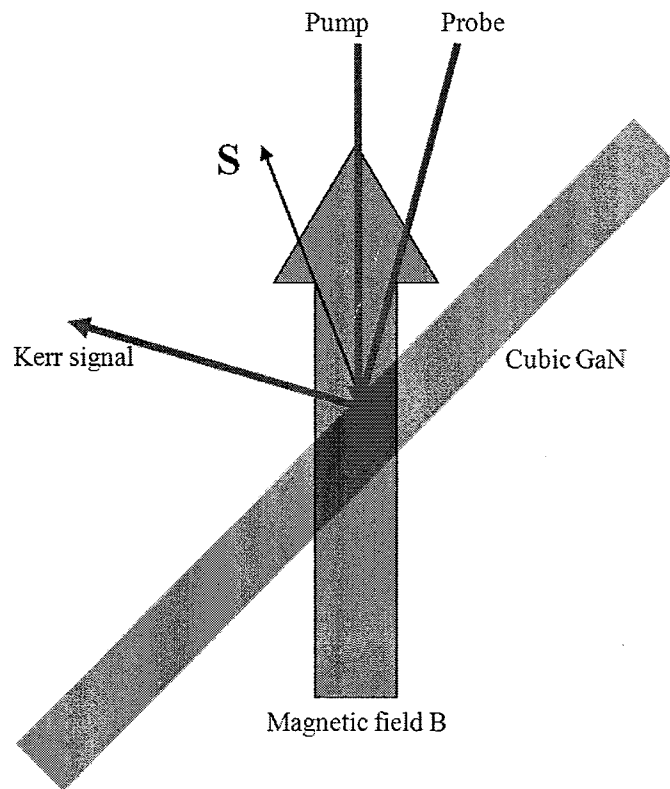


图 6.3 样品与外加磁场成 45°时的 TRKR 配实验置示意图。

6.3 垂直磁场下立方相 GaN 中的自旋弛豫

首先我们在标准 TRKR 配置下研究了垂直磁场下立方相 GaN 中自旋弛豫时间, 采用 50kHz 左旋右旋交替的 380nm 激发光激发样品。图 6.4a 所示为 1.8K

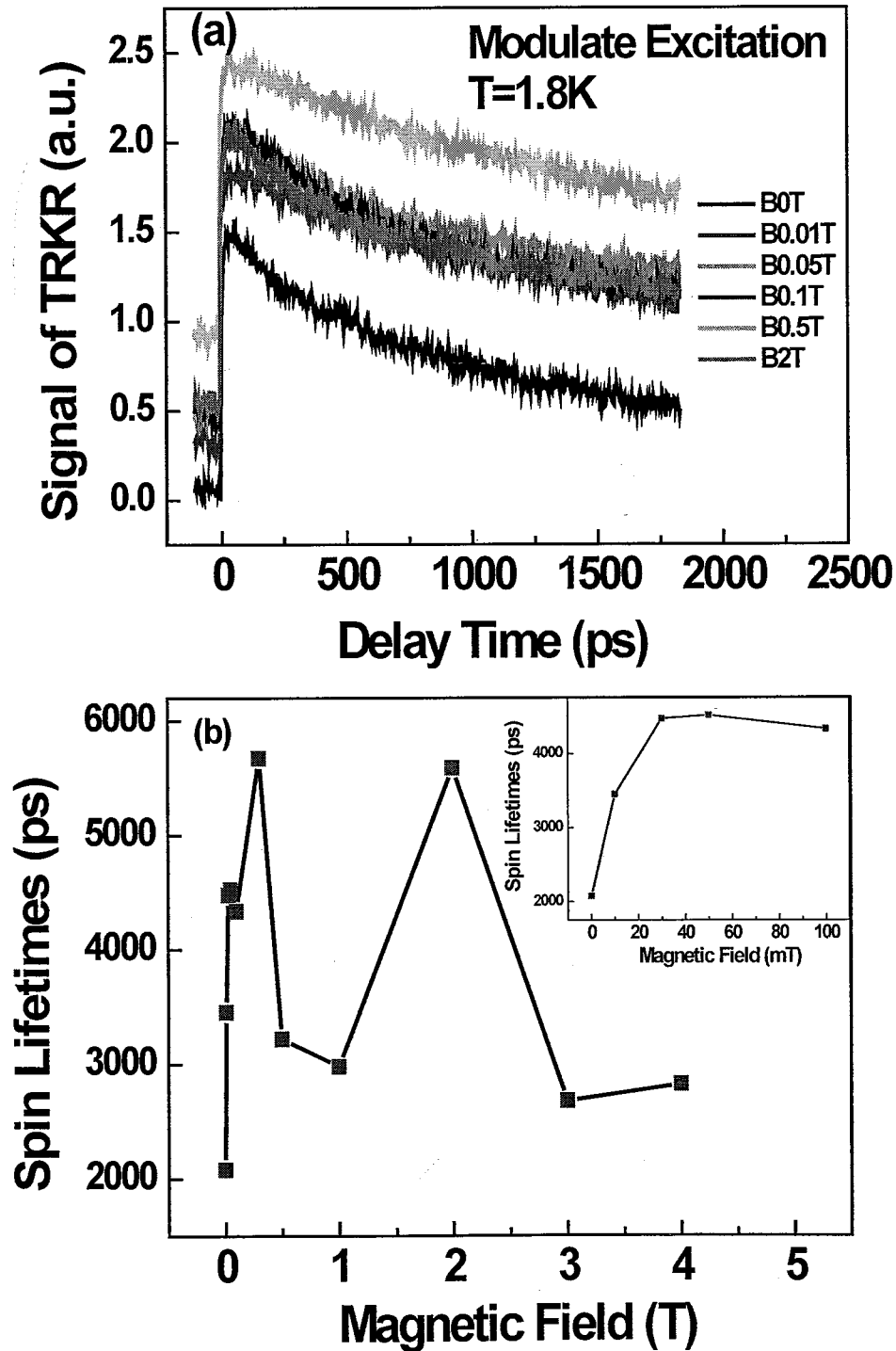


图 6.4 温度为 1.8K 时立方相 GaN 在垂直磁场下自旋寿命的变化。

时不同垂直磁场下的 TRKR 信号。实验得到长达 ns 量级的自旋寿命，与前期的研究一致。对 1ns 到 1.7ns 时间范围对信号进行拟合，得到自旋寿命如 6.4b 所示。在 $\sim 10\text{mT}$ 弱磁场下，自旋寿命发生显著增加，并且在负时间延迟位置信号值由 0 增加到 0.4 左右。从图 6.4b 中可以看到，在外加磁场为 10mT、30mT、50mT 时，自旋寿命显著增加，由 2.2ns 增大到 4.5ns。在 1T 范围内，随着磁场的增加，负时间延迟的信号持续增加；当磁场进一步增大，相应的负时间延迟的信号下降。我们认为这里负时间延迟的信号可能来源于样品长的自旋寿命，从而使得每一次激发光脉冲过后，Kerr 信号持续到下一个激发脉冲到来。实验中的激发光脉冲间隔为 13ns，平移台对应的最大时间延迟为 1.8ns。对于寿命较长的信号，直接拟合得到的结果不够准确，造成图 6.4b 中自旋寿命随垂直磁场的变化可能与真实情况有偏差。

基于上面的考虑，我们对不同磁场下固定负时间延迟的 TRKR 信号进行研究，得到的结果如图 6.5 所示。在小磁场下，信号迅速增大，当磁场大于 1T 后，信号呈缓慢下降趋势。

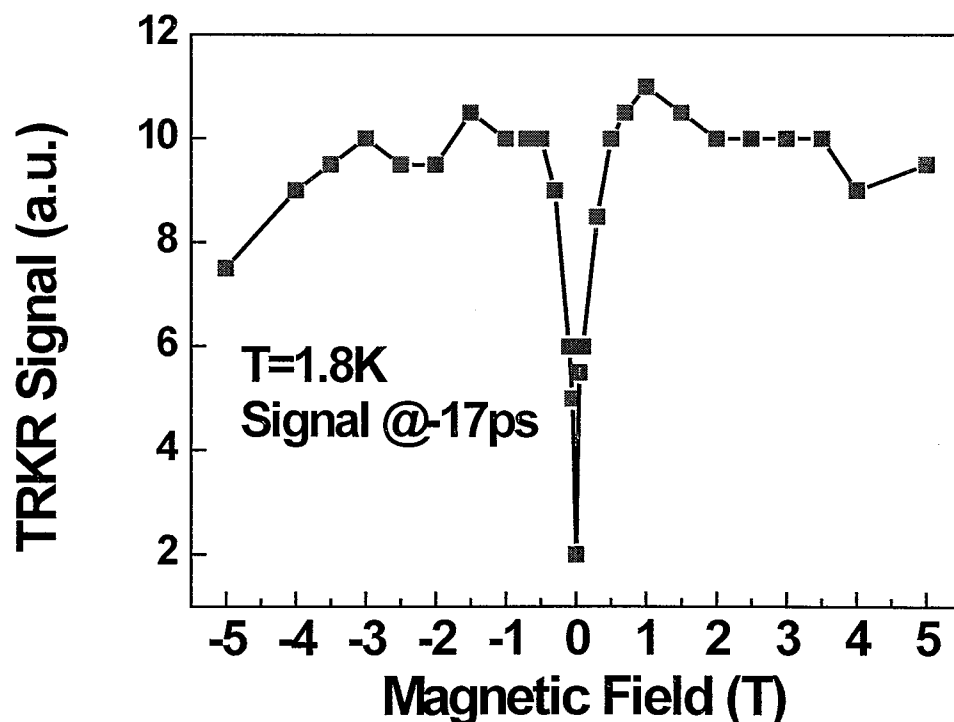


图 6.5 垂直磁场下负时间延迟 TRKR 信号的变化。

在半导体材料中，通常考虑的自旋弛豫机制为 DP 机制、EY 机制和 BAP 机

制。这些弛豫机制都与半导体材料的能带结构密切相关。BAP 机制来源于电子与空穴间的交换相互作用,通常并不呈现明显的温度依赖关系。但这种机制下自旋弛豫速率正比于空穴浓度,自旋寿命将随激发功率升高而降低[115]。前期研究中,变功率实验结果表明立方相 GaN 中的自旋寿命几乎不受激发载流子浓度的影响。BAP 机制无法合理解释我们的实验结果。在 DP 机制中,自旋弛豫由依赖于电子波矢的导带自旋劈裂,即有效磁场引起。有效磁场来源于自旋-轨道相互作用和材料晶格反演不对称性。在 GaN 材料中,由于禁带宽度大,同时自旋-轨道劈裂能很小(GaN 中 12meV, GaAs 中 340meV),DP 机制很大程度上可以认为被天然抑制[28]。EY 弛豫机制是由于载流子在与杂质或声子发生散射的同时发生自旋翻转引起自旋弛豫。存在自旋-轨道耦合的情况下,电子波函数由具有相反自旋的导带波函数和价带波函数的叠加构成[3],由此造成在散射过程中发生自旋反转。对于非掺杂的宽带隙 GaN 材料,EY 机制的作用同样非常有限。

正是考虑 GaN 材料中 DP、EY 机制由于宽禁带和较小的自旋-轨道耦合而受到很大程度的抑制,Yu 等人通过计算预言,在立方相 GaN 中电子的自旋弛豫时间将长达 100ns[116]。在对立方相 GaN 的研究中,我们得到 ns 量级的自旋寿命,仍然远低于 Yu 等人的理论预言。这一理论预言中考虑的是没有缺陷的晶格结构,并且没有考虑激子效应等具体因素,因此与实际测量结果的偏差是正常的。实际上,近年来在 GaN 体系中测量得到的自旋弛豫时间也在一个很大的范围内。对于六方相 GaN,Awschalom 小组[117]在 5K 下观测到 n 型样品中长达 20ns 自旋弛豫时间。Buss 等人[118]研究了六方相 GaN 中自旋弛豫的各项异性,得到的相应自旋弛豫时间在 10^2 ps 量级,并由 DP 机制得到很好的解释。同样在六方相 GaN 中,Otake 等人[119]在低温下观测到自旋弛豫时间仅为 ps 量级,并呈现较弱的温度依赖。他们认为在低温下,样品中自旋现象来源于束缚于受主能级的激子,并由 BAP 机制主导自旋弛豫过程。对于立方相 GaN,Atsushi 等人[112]的测量结果表明其自旋弛豫时间在 100K 温度内长达 5ns。他们认为 DP、EY 机制均无法有效解释相应结果。Buss 等人[113]对高掺杂浓度的立方相 GaN 研究,低温下自旋弛豫时间为 800ps,随着温度的升高在 100K 附近略微下降。其结果通过考虑简并极限情况下 DP 机制得到解释。Brimont 等人[120]对既含有六方相又含有立方相的 GaN 样品进行研究,结果表明其中六方相 GaN 的自旋弛豫时间仅为

0.3ps, 这来源于样品中的缺陷参与的自旋弛豫过程。由此可以看到, 在 GaN 材料中自旋弛豫时间同样受到样品生长质量、掺杂浓度、激子效应、温度等诸多因素的强烈影响, 需要对各种情况下的弛豫机制仍进行深入的研究。

在我们的研究中, 发现低温 1.8K 下垂直方向的磁场对自旋弛豫有明显的抑制作用, 尤其在小磁场范围, 如图 6.4b 中插图所示。经上述分析, 可以排除 DP、EY 和 BAP 机制的作用, 这里垂直方向磁场对自旋弛豫的抑制作用与第六章中 DP 机制下的情况是不同的。通过文献调研, 我们注意到这种垂直方向磁场对自旋弛豫的抑制作用在量子点体系的自旋现象中同样存在。Merkulov 等人[121]从理论上考虑量子点体系中核自旋的作用, 指出超精细相互作用是自旋弛豫的主导机制。在其理论中, 同样考虑了外加磁场的影响, 结果表明, 沿磁场方向的自旋弛豫会被显著抑制。在实验上, Braun 等人[122]研究了 p 型 InAs/GaAs 量子点中超过 10ns 的自旋弛豫时间, 发现自旋极化经过一个快速弛豫过程, 弛豫到初始自旋极化的 1/3 后保持不变。通过外加垂直方向磁场能够非常显著地抑制其中的自旋弛豫过程, 如图 6.6 所示。这些实验结果与 Merkulov 等人的理论预言高度吻合, 证实了在量子点体系中超精细相互作用是重要的自旋弛豫的。另外, 对于半导体中的局域电子自旋, Kavokin[123]的理论分析指出, 施主中核自旋引起的超精细相互作用可能是重要的自旋弛豫机制。Kavokin 的分析同样表明, 在外加

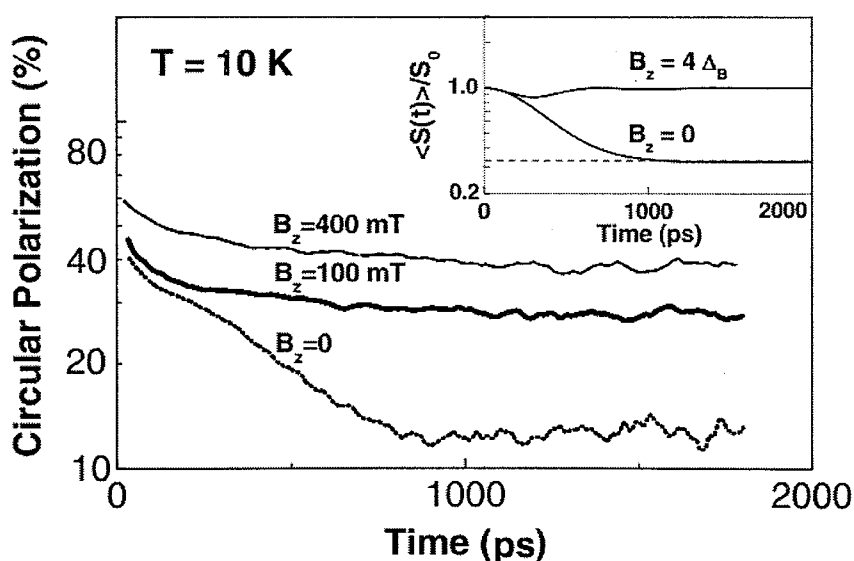


图 6.6 p 型 InAs/GaAs 量子点中由超精细相互作用主导的自旋弛豫过程, 引自文献[113]。

磁场情况下, 沿磁场方向的自旋弛豫将被抑制。基于这样的分析, 在我们的研究

中，低温下立方相 GaN 中的自旋现象可能来源于束缚在施主能级中的激子态，主要的自旋弛豫机制可能是由施主的核自旋引起的超精细相互作用。

图 6.7 是前期实验中得到样品的 PL 发光峰能量和 TRKR 实验选取的激发光子的能量[114]。可以看出在 100K 以上的温度范围内，我们研究的应该是能量为 $E_g - 24\text{meV}$ 的自由激子态，这里 E_g 是立方相 GaN 的带隙。在低温区域，尤其是 10K 范围以内，不论是样品发光能量还是 TRKR 信号最大时对应的光子能量，都偏离相应的 $E_g - 24\text{meV}$ 曲线。这是由于激子束缚在施主能级中，能量进一步降

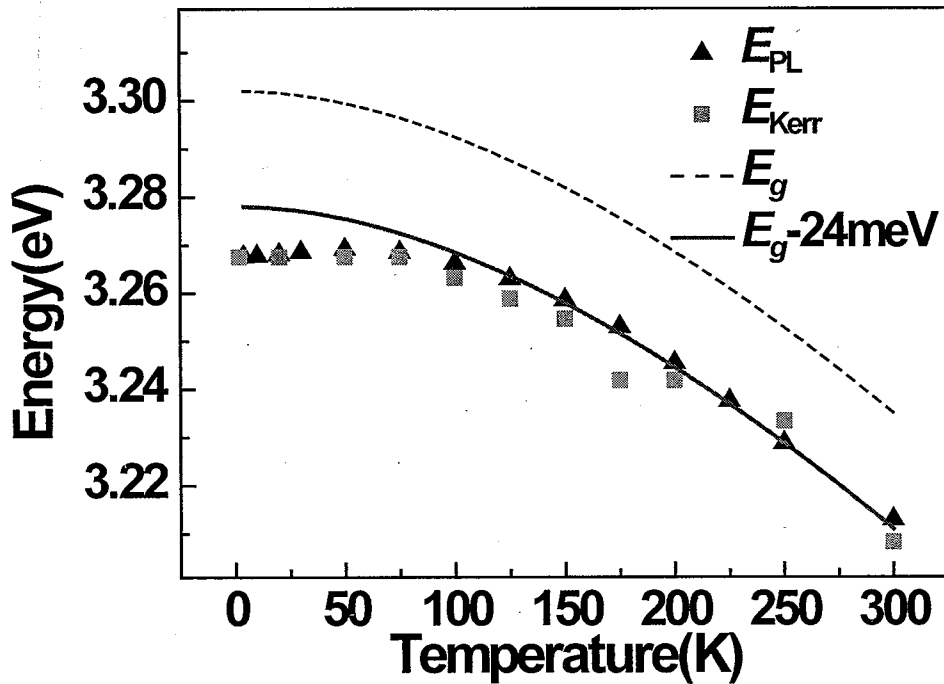


图 6.7 立方相 GaN 中自由激子态能量与 TRKR 实验中最优激发波长能量的温度依赖关系。

低。这与我们前面的分析相符合。在这种情况下，激子束缚于施主中，一定程度上接近量子点的情况。基于这样的分析，我们进行了进一步研究，采用动态核极化的方法，验证了我们的猜想。

6.4 立方相 GaN 中动态核极化的实验研究

6.4.1 超精细相互作用引起的自旋弛豫

电子自旋与晶体中原子核自旋存在超精细相互作用，其形式为 $A(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$ ，其中

A 为常数, I 为核自旋, S 为电子自旋[70]。通常情况下, 原子核处于无序状态, 提供了一个作用于电子自旋的有效磁场。一般情况下, 相应的自旋弛豫速率非常小, 但对于局域化电子或者量子点系统, 当其他弛豫机制被抑制时, 超精细相互作用可能成为主要自旋弛豫机制[70]。局域态电子通过 Fermi 接触相互作用与一定数目 N_N 的原子核耦合在一起[124]。这些原子核自旋形成一个有效的超精细磁场 B_n , 局域的电子自旋极化将绕这个 B_n 进动。一般情况下, B_n 符合 Gaussian 统计分布, 其均方根为 $B_{n\max} / \sqrt{N_n}$, 这里 $B_{n\max}$ 是全部原子核 100% 极化后产生的核磁场最大值, 在局域态中典型的 N_N 数量级为 10^5 [123]。有效核磁场 B_n 的大小和方向时刻变化, 尤其是考虑到空间上不同的局域态间的差异性, B_n 的随机变化更加显著[122]。由于随机的有效核磁场, 电子自旋极化发生弛豫。反过来, 处于自旋极化的电子系统会通过超精细相互作用把自旋极化传递给核自旋, 即导致原子核自旋的动态极化, 通常这一过程要比典型的电子时间尺度长的多[70]。

6.4.2 立方相 GaN 在低温下的动态核极化

采用如图 6.3 所示的实验配置。首先由 50kHz 左旋、右旋交替的圆偏振光激

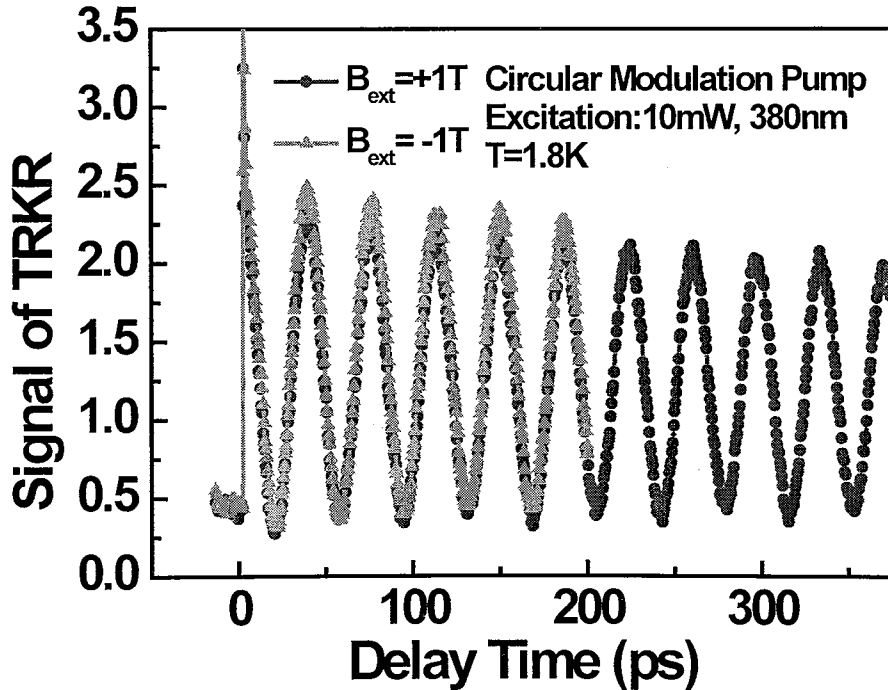


图 6.8 样品与磁场成 45° 配置下 TRKR 振荡信号。

发样品，分别为正、负 1T 的外加磁场下测量 Kerr 信号，结果如图 6.8 所示。可以看到在正、负 1T 磁场下，TRKR 信号的振荡频率基本一致。这是由于采用 50kHz 周期调制的左旋、右旋光激发样品，使得电子自旋无法有效传递给原子核使其自旋动态极化。信号振荡频率的差别可以归结为超导磁系统的剩余磁场，通过拟合图 6.8 中的信号，计算得到的剩余磁场小于 $\sim 0.2\text{mT}$ 。通过拟合得到的振荡频率，可以计算出立方相 GaN 中的有效 g 因子为 1.94，这与该样品的前期研究[114]和相关报道相[117]吻合。

由于形成动态核极化所需的时间大于典型的电子时间尺度，采用周期调制的左旋、右旋圆偏振激发光很难观察到相应的现象。在下面的实验中，我们采用 100kHz 调制固定的圆偏振光激发样品。激发光为左旋或右旋圆偏振态，持续激发产生同一方向的电子自旋极化。低温下，如果研究的自旋极化现象来自束缚于施主能级的激子，那么电子自旋极化通过超精细相互作用传递给原子核自旋，形成核自旋的动态极化。动态核极化是由电子自旋极化沿外磁场方向的分量引起的，最终的核磁场与外磁场方向相同或相反[124]。TRKR 振荡信号的频率是由外加磁场与核磁场之和（差）得到的总磁场决定的。实验中改变外加磁场方向，会改变总磁场的大小，这会使 TRKR 信号的振荡频率发生改变。图 6.9 为外加磁场

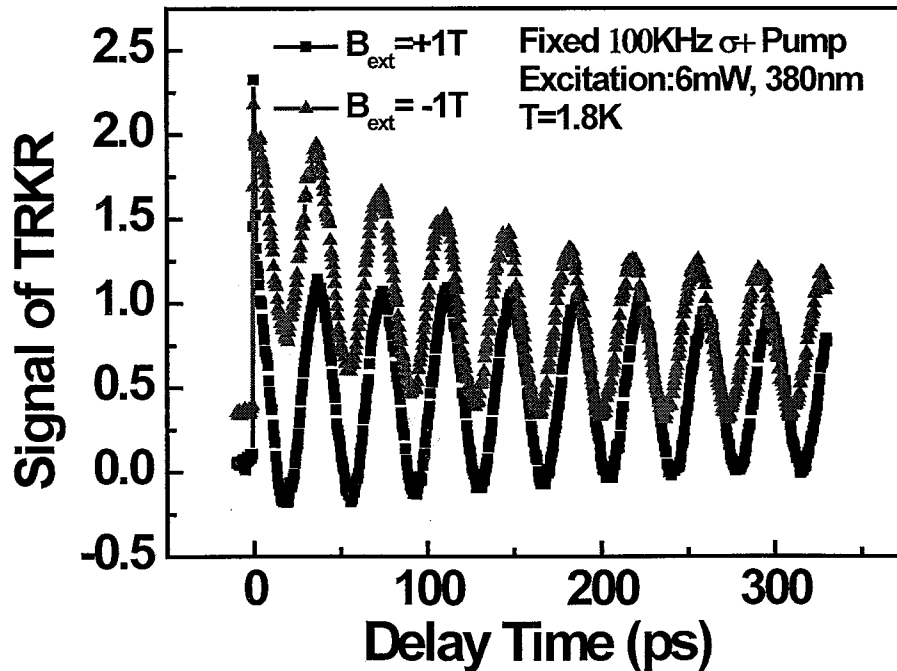


图 6.9 固定圆偏振光激发， $\pm 1\text{T}$ 磁场下 TRKR 振荡信号。

+1T 和 -1T 下，右旋 σ^+ 圆偏振光激发样品得到的 TRKR 振荡信号。实验结果出现明显的振荡频率变化，在 +1T 磁场下的振荡频率小于 -1T 磁场下的频率。这表明采用 σ^+ 圆偏光激发样品产生的电子自旋极化使得施主附近的原子核自旋动态极化，并且这种情况下的核磁场与超导磁系统所加负磁场方向同向，使得总的磁场变大。

这里详细分析系统中外加磁场、核磁场之间的关系。前面已经介绍，由于入射光进入样品发生折射，激发的电子自旋极化与外加磁场成 27° 角。在这一实验配置下，外加磁场 B_{ext} 和核磁场 B_n 以及总磁场 B 间的关系如图 6.10 所示。在示意图中，我们夸大了 B_n 的长度。图中虚线为样品平面的法线方向， B_{ext} 与法线和样品都成 45° 角。 σ^+ 圆偏振光激发样品后，相应的 B_n 与 B_{ext} 方向相同。实验中，采用正、负方向的等值外加磁场，通过拟合得到相应的 TRKR 信号的振荡频率，振荡频率与磁场的关系为 $\omega = g\mu_B B / \hbar$ 。考虑外加磁场系统所加磁场具体数值可能与磁场实际大小有偏差，我们通过正、负外加磁场下 ω 的差求出相应的核磁场

$$B_n = \frac{\hbar[\omega(-1T) - \omega(+1T)]}{2g\mu_B} \quad (6-1)$$

对于图 6.9 中的数据， $\omega(-1T) = 0.17267 \text{ ps}^{-1}$ ， $\omega(+1T) = 0.16921 \text{ ps}^{-1}$ ，取 $g = 1.94$ ，计算得到 $B_n = 10.2 \text{ mT}$ 。这一结果证实了立方相 GaN 中的动态核极化过程。

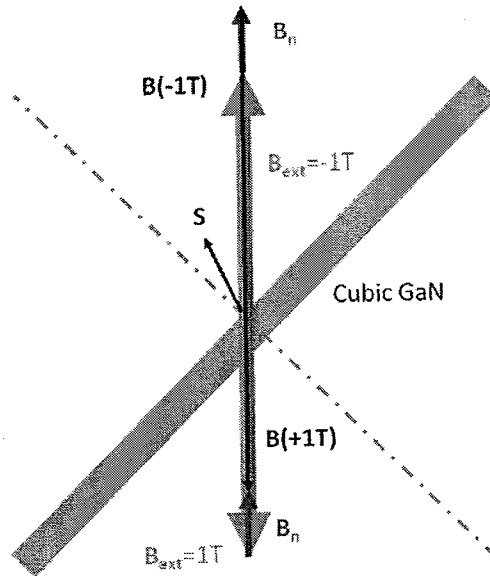


图 6.10 外加磁场、核磁场与样品角度关系示意图。

在图 6.9 中，外磁场 B_{ext} 分别为正、负 1T 情况下，TRKR 负时间延迟信号大

小明显不一致, 并且曲线振荡幅值范围有差异。外磁场为 -1T 时的负时间延迟信号明显大于 $+1\text{T}$ 磁场的情况。下面对这种实验现象的可能来源进行初步分析。从图 6.10 中可以看出, 外加 -1T 磁场情况下, 总磁场 $B(-1\text{T})$ 大于施加 $+1\text{T}$ 磁场时的总磁场 $B(+1\text{T})$ 。类似于在 6.3 节中研究的结果, 大的磁场使得平行于磁场的自旋分量的寿命变长, 同时负时间延迟信号也明显增大。图 6.9 中在外加磁场 B 为 $+1$ 和 -1T 下的 TRKR 振荡信号特征, 与考虑了核磁场后的上述分析相符合。

6.4.3 不同外磁场、激发功率、温度条件下的动态核极化过程

实验中由动态核极化产生的核磁场与外加磁场 B_{ext} 的大小并没有直接关系 [124]。为进一步验证上面的结果, 我们在 $B_{\text{ext}}=0.5\text{T}$ 和 2T 的情况下重复前面的测量, 得到如图 6.11、6.12 中所示的结果, 同样观察到在正负磁场下 TRKR 振荡信号的频率差, 信号的特征也符合我们前面的分析。在 $B_{\text{ext}}=0.5\text{T}$ 下, 得到核磁场 B_n 为 9.5mT , 在 $B_{\text{ext}}=2\text{T}$ 下, $B_n=10.8\text{mT}$ 。这些结果与我们在 $B_{\text{ext}}=1\text{T}$ 磁场下的结论相吻合。

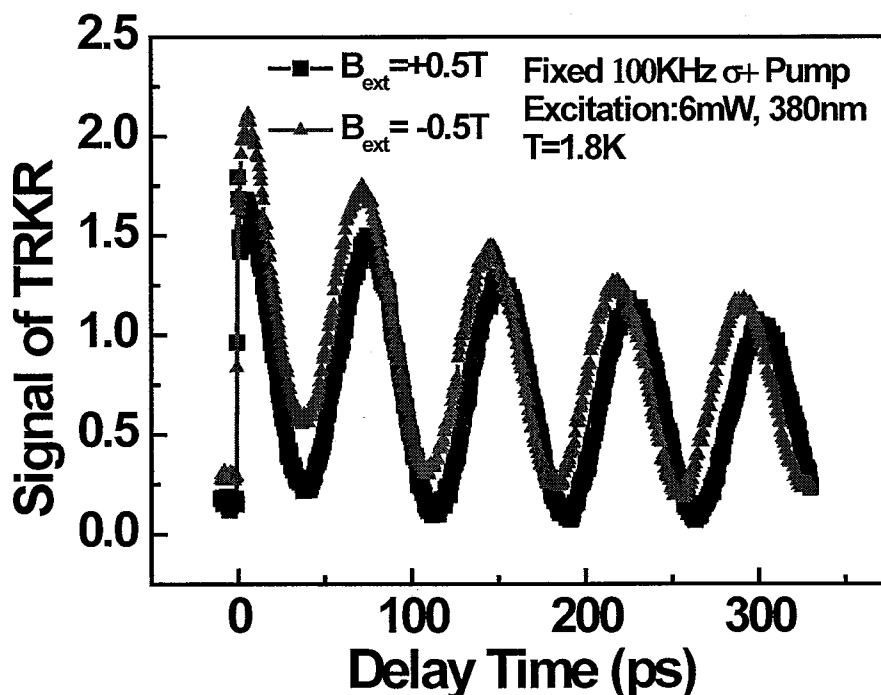


图 6.11 固定圆偏振光激发, $\pm 0.5\text{T}$ 磁场下 TRKR 振荡信号。

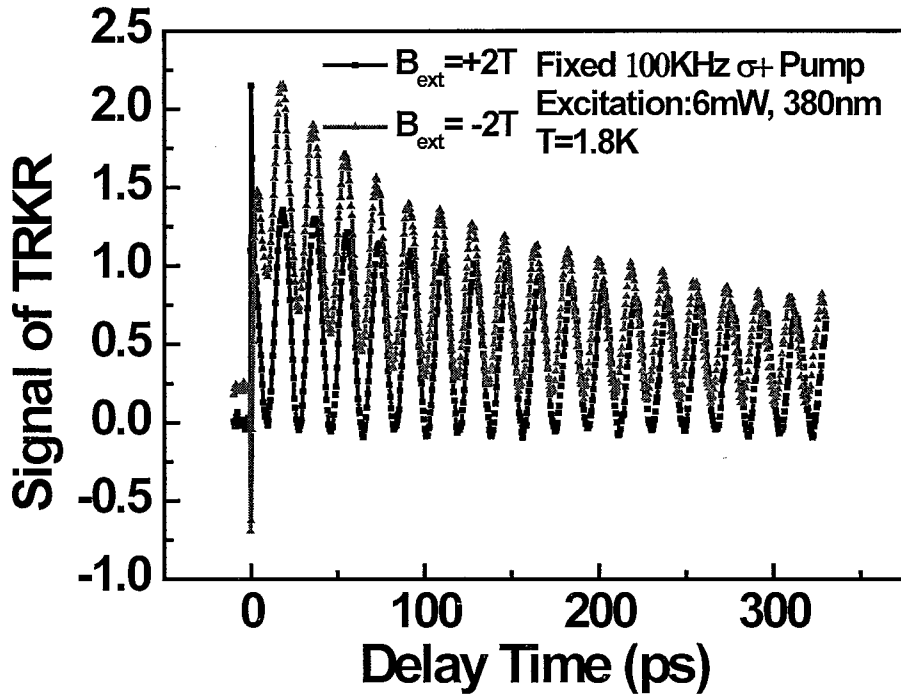
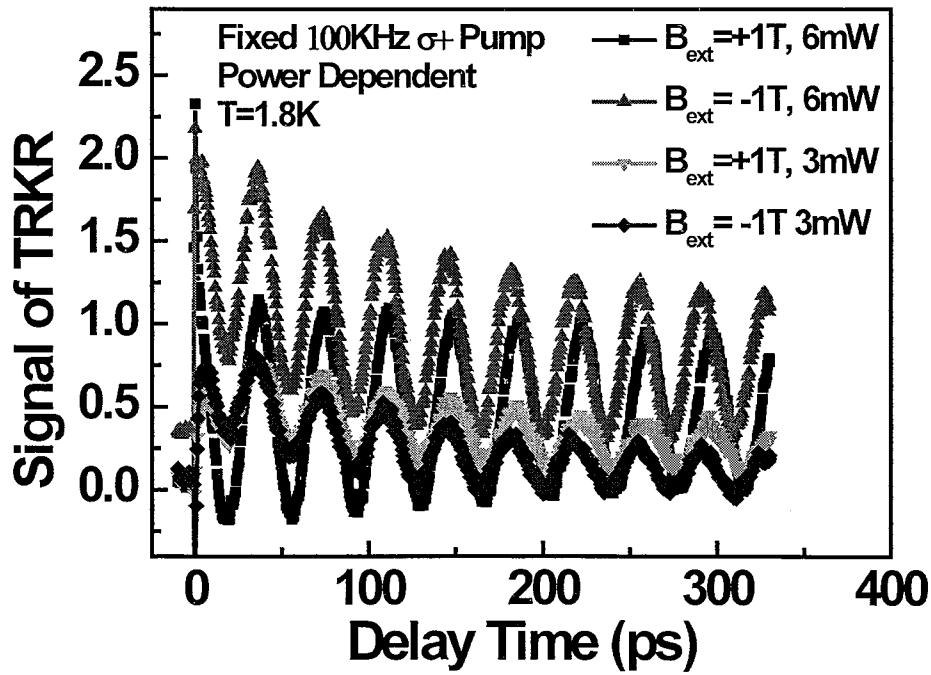

 图 6.12 固定圆偏振光激发, $\pm 2\text{T}$ 磁场下 TRKR 振荡信号。


图 6.13 不同激发功率下动态核极化实验结果。

由于动态核极化是自旋极化由电子系统传递到原子核自旋系统的过程, 电子的浓度可能对这一过程产生影响。基于这样的考虑, 我们进行了激发功率依赖的

实验, 结果如图 6.13 所示。激发功率减小为前面实验所用的一半, 同样施加正、负方向 1T 磁场。通过拟合计算, 这时的核磁场 $B_n=8.8\text{mT}$, 小于同样外加磁场、激发功率 6mW 下实验结果 10.2mT。

进一步, 我们固定外加磁场 B_{ext} 为 +1T, 激发光由 $\sigma+$ 圆偏振光变为 $\sigma-$ 圆偏振光。改变泵浦光的圆偏振态可以改变动态核极化产生的核磁场 B_n 的方向, 同样应该观察到 TRKR 信号振荡频率的差别。图 6.14 所示为在 +1T 磁场下改变激发光圆偏振态测得的 TRKR 信号振荡曲线, 实验结果呈现出相应的频率差。类似于图 6.10 中的分析, 通过拟合计算, 可以求出相应的核磁场为 $B_n=10.3\text{mT}$ 。这与固定激发光为 $\sigma+$ 圆偏振光, 采用正、负 1T 磁场方式的测量结果一致。

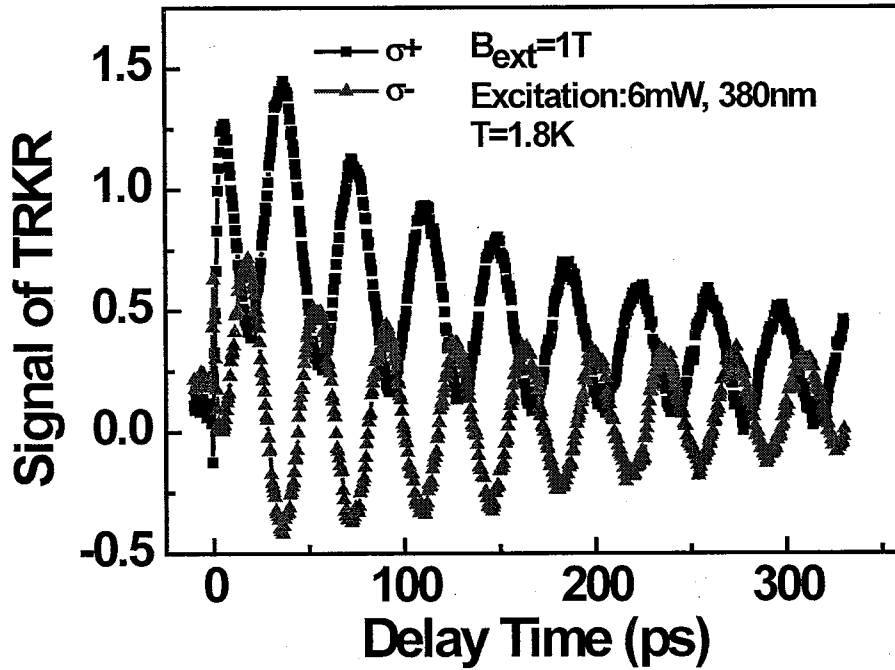


图 6.14 固定外加磁场+1T, 采用左、右旋圆偏振光激发样品, 得到的 TRKR 振荡信号。

当温度升高, 由于热动能, 束缚态激子将逐渐脱离施主中心, 与原子核耦合的束缚态电子数目减少。对于上述实验过程, 意味着产生动态核极化的电子自旋极化减小, 最终的核磁场将会变小。我们在 40K 温度下采用 100kHz 的 $\sigma+$ 圆偏振光激发样品, 施加正、负 1T 外磁场重复前面的测量, 结果如图 6.15 所示。可以明显看出 TRKR 信号振荡频率差异变小, 相应的核磁场 $B_n=3\text{mT}$, 小于 1.8K 下的 10.2mT。这与温度升高后, 束缚态激子逐渐转变为自由激子的事实相吻合。

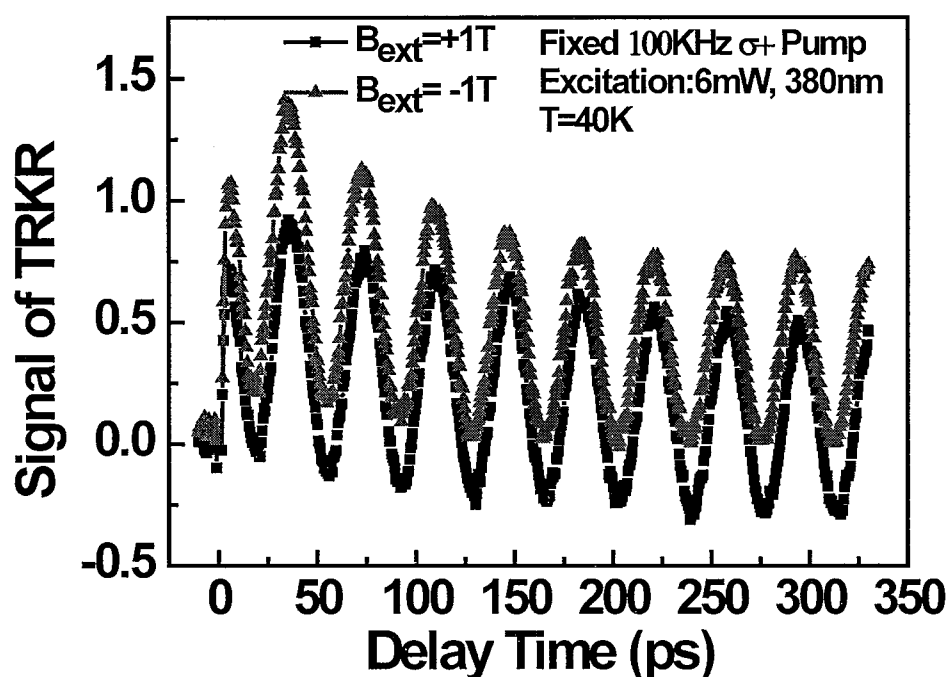


图 6.15 40K 温度下固定圆偏振光激发， $\pm 1\text{T}$ 磁场下 TRKR 振荡信号。

上述对立方相 GaN 的研究，证实了低温下，自旋现象来源于束缚态的激子。同时，通过对该样品中动态核极化过程进行的测量，得到立方相 GaN 中的核磁场为 10mT 左右。由此，我们也可以确定，在该立方相 GaN 中，低温下主导的自旋弛豫机制为超精细相互作用。

6.5 本章小结

本章研究了垂直磁场下立方相 GaN 在低温区域的自旋弛豫特点。观察到自旋寿命随垂直磁场的变化，尤其是负时间延迟 TRKR 信号随磁场增大的快速增加现象。我们实现了立方相 GaN 中的动态核极化过程，在实验上证实了低温下立方相 GaN 中的自旋弛豫来源于超精细相互作用。改变实验中外磁场、激发光偏振态、激发功率和温度等条件对动态核极化过程研究，得到的结果都与理论分析相符合。实验表明，在立方相 GaN 中，施主动态核极化磁场在 10mT 量级。这些结果对基于立方相 GaN 材料的自旋电子学研究和应用有一定的参考价值。

第七章 单层 MoS₂ 中能谷自由度的实验研究

7.1 引言

自旋电子学概念提出和发展的核心思想是在传统电子学基础上考虑电子的自旋自由度,利用自旋自由度结合或取代电荷自由度作为信息的载体。类似上述思路,近年来研究者提出了能谷电子学 (Valleytronics) 的概念[6-8],考虑的是能谷 (Valley) 自由度。在一些固体材料中,导 (价) 带有多个能量极值点,即能谷。能谷自由度与自旋自由度有很大的关联和相似性,通过对能谷自由度的调控可能实现把信息编码到能谷,从而设计实现新型的能谷电子学器件。理论研究者基于石墨烯中的能谷特性,提出了 Valley filter 和 Valley valve 器件模型[7],引起广泛关注。在实验上,研究者采用应变作为调控手段实现了 AlAs 材料中电子在不等价能谷间的转移,演示了能谷极化的实现和调控[6]。

类似于自旋电子学,能谷电子学中挑战性的工作为: 1) 实现电子在特定能谷中的分布—即能谷极化的初始化; 2) 能谷极化的探测[43]; 3) 能谷极化的调控。这些问题的解决与材料体系密切相关,在 AlAs 材料中可以通过应变调节电子在不同能谷中的分布[6]; 对铋的体材料通过外加旋转磁场可以调控其不同能谷对电导率的贡献[125],然而这些方法都不能够实现能谷电子学器件所需的动态的、完全的能谷极化特性[43]。合适的材料对能谷电子学的研究和发展至关重要。石墨烯是由单层碳原子按照六角蜂窝状晶格排布形成的二维材料,其布里渊区存在多个能谷,是实现能谷电子学一种备选材料[126]。但纯净的石墨烯中不存在带隙,并且其能谷属性是简并的,这对于制备能谷电子学器件和在光电领域的应用都是极为不利的。虽然可以通过改变石墨烯的对称性和施加外场等条件来打开带隙和改变能谷的特性,但相应的工艺复杂,实现起来并不容易。单层 MoS₂ 天然具备可见光范围的直接带隙 (1.83eV) [44],同时布里渊区中对称的 k 空间点具有两个不等价能谷,目前被认为是实现能谷电子学器件的理想材料。

MoS₂ 是一种过渡金属的二硫化物,其体材料呈层状结构,层间由 Van der Waals 力连接,在工业上作为固体润滑剂使用已有几十年历史。直到 2010 年,单层 MoS₂ 被制备出来[44],由于独特的光、电性能,迅速引起研究者的极大兴

趣。MoS₂ 体材料是带隙为 1.2eV 的间接带隙半导体材料，而单层 MoS₂ 转变为 1.83eV 的直接带隙半导体材料，具有在光电领域的应用可能。图 7.1 为单层 MoS₂ 的晶格结构，与石墨烯类似，都是六角晶格结构。纯净的石墨烯具有中心反演对称性，图 7.1a 中绿色点为反演中心，每一个碳原子经过空间反演对称操作到另一个碳原子。单层 MoS₂ 由硫-钼-硫交叠构成，其晶格结构仍然是六角结构，但是经过空间反演操作每一个硫原子对应一个钼原子，即不具备中心反演对称性，同时由于 MoS₂ 中存在自旋-轨道耦合，使得其位于动量空间 K⁺、K⁻ 的能谷不等价。研究者在理论和实验上证实了这两种能谷具备独特的光学跃迁选择定则 [86, 127-129]：K⁺ 能谷只吸收右旋 σ^+ 圆偏振光，激发电子到 K⁺ 能谷的导带中；K⁻ 能谷只吸收左旋 σ^- 圆偏振光，在 K⁻ 能谷导带中产生电子。能谷中电子退激发到价带并发出光子，由于同样的跃迁选择定则，K⁺ (K⁻) 能谷的发光具有 σ^+ (σ^-) 圆偏振态。可以说能谷电子学中需要解决的能谷极化度初始化和探测两个要点在单层 MoS₂ 中都可以采用光学方法方便地实现。单层 MoS₂ 做为实现能谷电子学的理想材料，吸引了研究者的广泛注意。近两年的时间里，理论和实验上都有大量的相关工作报道 [86, 128-135]，展示出这种材料广阔的应用前景和能谷电子学丰富的物理内涵。

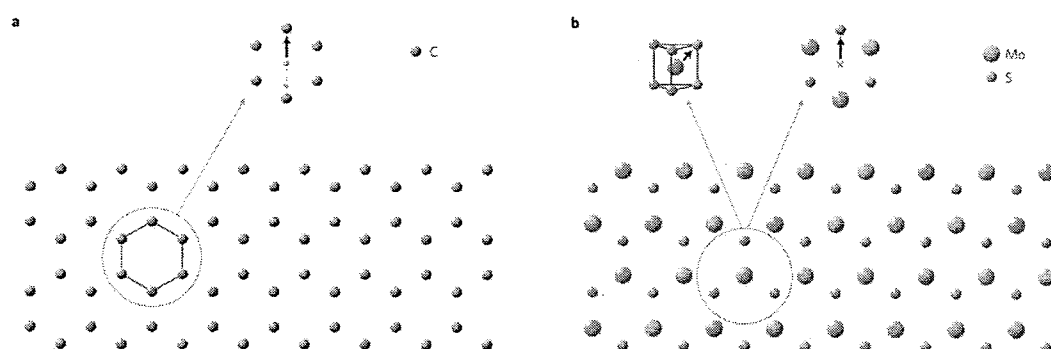


图 7.1 单层 MoS₂ 与石墨烯的晶格结构示意图，引自文献[43]。

能谷电子学与自旋电子学的联系紧密，自旋电子学的一些实验手段对单层 MoS₂ 的研究中仍然有效，如偏振分辨荧光光谱测量、时间分辨克尔测量 (TRKR) [136] 等。本论文也对单层 MoS₂ 中的能谷自由度进行了实验研究。通过偏振分辨荧光光谱技术对单层 MoS₂ 的发光进行分析，我们在实验上证实了该材料中能谷

依赖的光学跃迁选择定则[86]。我们还尝试通过外加电场、应变等方式对单层 MoS_2 中能谷极化进行调控。通过施加应变，成功实现了室温下对单层和双层 MoS_2 荧光圆偏振极化的调控。

7.2 单层 MoS_2 中能谷依赖光学跃迁性质的实验验证

7.2.1 单层 MoS_2 能带结构和能谷依赖光学跃迁性质的理论预言

图 7.2a 为 MoS_2 的能带简图，其中①代表的是体材料的间接带隙。体材料逐渐减少层数到单层过程中， Γ 点和 K 点间的导带最低点逐渐升高，最终超过 K 点，材料转变为 K 点的直接带隙半导体。价带由于自旋-轨道耦合，自旋简并解除，分裂成能量差为 160meV 的两个子带。通过对单层 MoS_2 中对称性和自旋-轨道耦合的分析，给出 K 点附近的能谷选择光跃迁选择定则[86, 127]。图 7.2b 中为单层 MoS_2 中两类能谷的光吸收特性： $\sigma+$ 圆偏振光只被 $K+$ 能谷吸收，激发电子跃迁到 $K+$ 能谷的导带中； $\sigma-$ 圆偏振光只激发电子跃迁到 $K-$ 能谷的导带中。

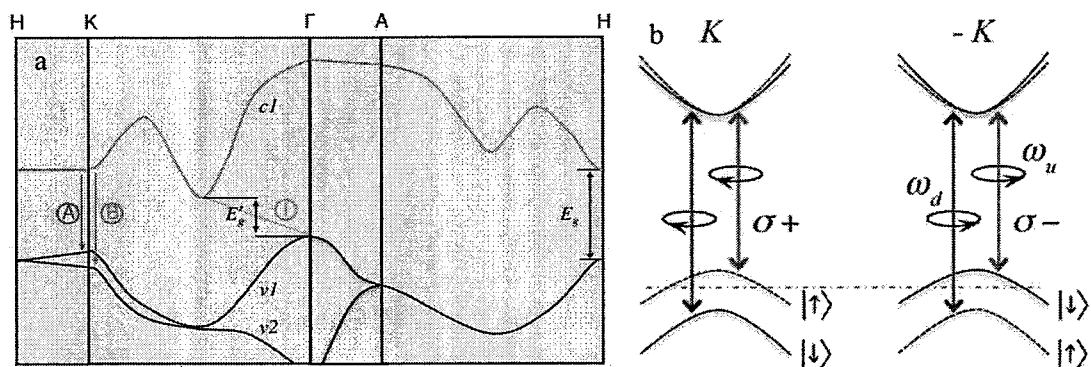


图 7.2 MoS_2 能带结构简图和单层 MoS_2 中能谷依赖的光学跃迁性质。

在 Di Xiao 等人[127]的理论预言中，关注的是 K 点附近的区域，结论并不适用于整个布里渊区。北京大学冯济教授等[86]采用从头算 (ab initio) 数值模拟方法，对单层 MoS_2 整个布里渊区的光学跃迁进行计算，结果如图 7.3 所示。计算

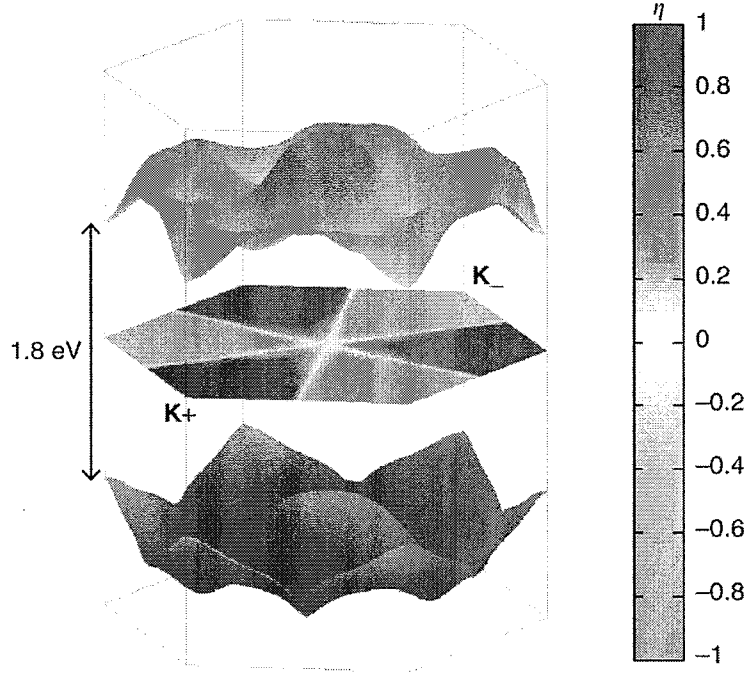


图 7.3 单层 MoS₂ 在整个布里渊区对圆偏振光的能谷依赖选择性吸收计算结果。

表明在整个布里渊区，能谷依赖圆偏振光选择性吸收都很好的成立。当 $\sigma+$ 的圆偏振光激发样品，将只激发 K+ 能谷中的电子由价带跃迁到导带，形成接近 100% 的能谷极化度。同时，K+ 能谷中的电子有一定几率散射到 K- 能谷中，能谷极化具有一定的寿命 τ_v 。导带电子退激发跃迁回到价带，同样根据相应的跃迁定则，K+ (K-) 能谷的发光将是 $\sigma+$ ($\sigma-$) 圆偏振的。这时，荧光的圆偏振极化度应为

$$P_{PL} = \frac{P_0}{1 + \tau_r / \tau_v} \quad (7-1)$$

P_0 为初始的能谷极化度， τ_r 为载流子寿命。由于单层 MoS₂ 的 K+ 和 K- 能谷在布里渊区中分开较远，并且价带的自旋-轨道分裂能为 160 meV，理论上认为能谷寿命 τ_v 将非常长。由式(7-1)，当采用 $\sigma+$ 圆偏振光激发样品，其荧光将出现圆偏振极化度。因此对于单层 MoS₂ 能谷选择圆偏振光吸收特性可以采用圆偏振分辨的荧光光谱测量进行验证。通过与北京大学王恩哥、施均仁教授、中科院半导体所

谭平恒研究员等合作，我们从实验上证实了这样的光学跃迁选择定则，利用光学方法实现了 valley polarization。

7.2.2 样品制备和实验配置

单层 MoS₂ 样品采用机械剥离的方法，在 Si/90nm SiO₂ 衬底表面制备。相关的计算结果[137-139]表明，SiO₂ 厚度值为 90nm 或 280nm 时，单层 MoS₂ 的光学反衬度将达到最大，可以方便地采用光学显微镜对单层和多层的 MoS₂ 样品进行很好的区分。图 7.4 中 a 和 b 为 1 层到 4 层的 MoS₂ 样品的显微照片，从光学衬度可以初步推断样品的层数。进一步，采用荧光光谱对样品层数进行表征，如图 7.4c 所示。通过低能峰的能量值[44]和光学衬度，可以准确确定样品的层数。

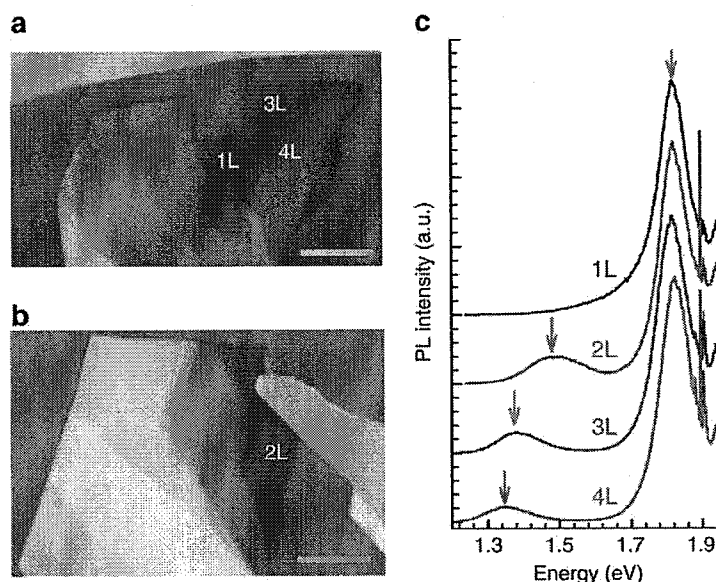


图 7.4 1~4 层的 MoS₂ 样品和相应的荧光光谱结果。

采用第四章中详细介绍的偏振分辨荧光测量系统，我们用 633nm 的圆偏振光通过显微物镜会聚激发样品，激光光斑约 1 μ m。样品置于恒温器中提供变温环境，荧光信号经过偏振分析系统后左旋和右旋圆偏振分量分别被光谱仪记录。

7.2.3 偏振分辨光谱测量结果分析

图 7.5 为单层 MoS₂ 在 83K 下的显微偏振分辨光谱测量结果。激发光为 σ^+ 圆偏振光，测得荧光信号的 σ^+ 分量和 σ^- 分量分别图中红色和蓝色曲线。图中黑色曲线是由 $P_{PL} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}$ 计算得到的荧光圆偏振极化度曲线， I^+ 和 I^- 分别为荧光 σ^+ 和 σ^- 分量的强度，可以看到荧光的圆偏振极化度 P_{PL} 达到 50%。但是这个值小于前面介绍的理论预言结果，我们认为其中重要的原因可能是不可避免的谷间散射过程[131, 135]，使得能谷寿命下降，即 τ_v 减小。根据稳态荧光极化度的表达式(7-1)，这将使 τ_r/τ_v 增大，从而引起最终观测到的荧光圆偏振极化度下降。另外，由于样品本身的缺陷或样品和衬底间的接触，使得在实际样品中光学跃迁过程受到影响，初始极化度 P_0 也会小于理论预测值。目前，单层 MoS₂ 中荧光圆偏振极化度的影响因素还在进一步研究中。

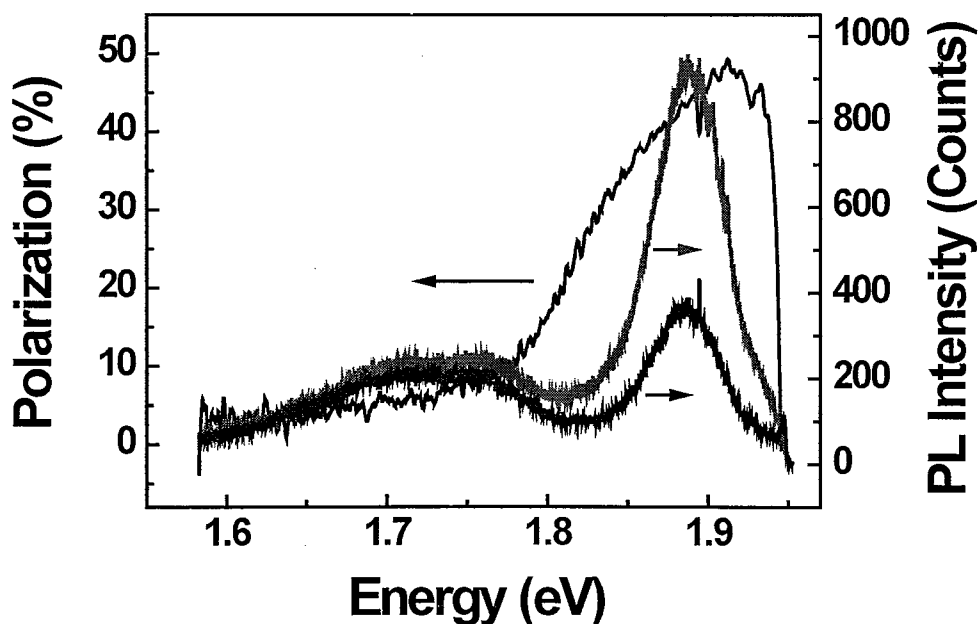


图 7.5 单层 MoS₂ 在 83K 下圆偏振分辨光谱测量结果。

通过与法国 MARIE 小组合作，我们进一步研究了单层 MoS₂ 样品在横向磁场下的荧光圆偏振极化度。图 7.6a 为不同横向磁场下光谱图。其中插图展示了施加横向磁场的示意图，激发光能量为 2.33 eV。实验结果表明，横向磁场对样品的发光几乎没有影响。图 7.6b 是温度为 4 K 和 100 K 下，荧光圆偏振极化度随横向磁场的变化情况，最高 9 T 的横向磁场下荧光圆偏振极化度不发生变化。在 GaAs 等半导体材料，由于载流子自旋极化可以同样导致 PL 具备圆偏振极化度[70]。但在外加横向磁场下由于自旋绕磁场方向进动会使极化度降低甚至完全消失。单

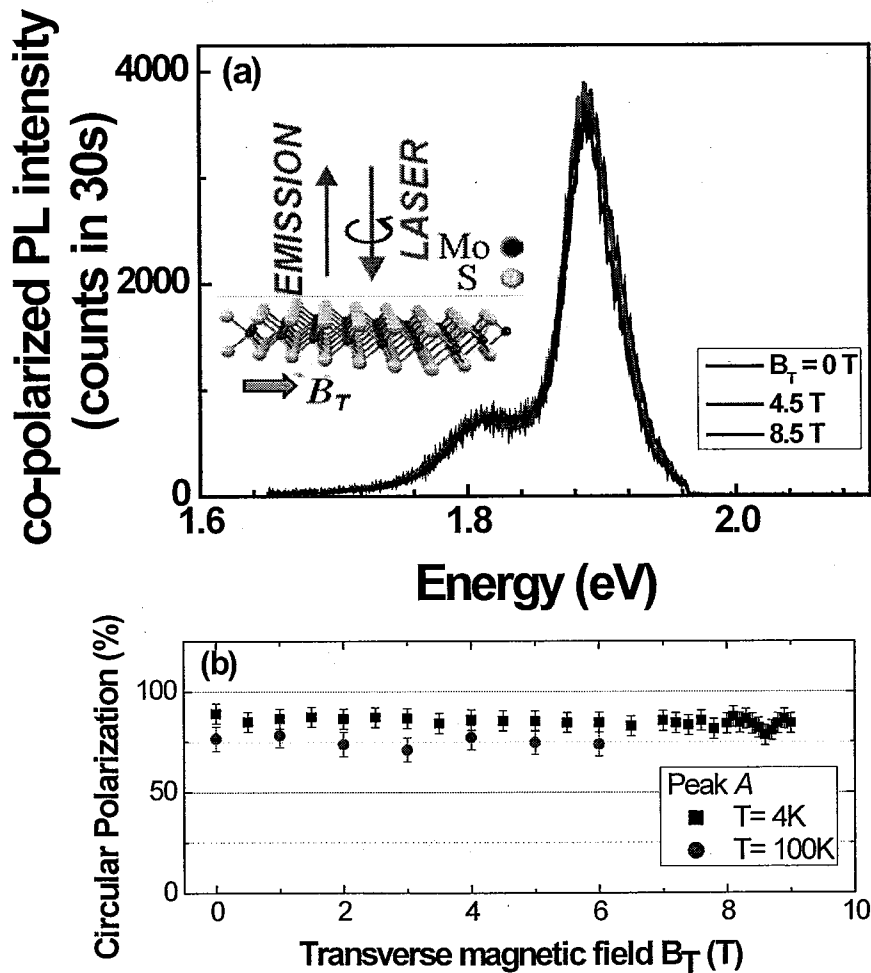


图 7.6 横向磁场下单层 MoS₂ 荧光圆偏振极化度测量结果。

层 MoS_2 中的结果表明横向磁场并不能使得 K^+ 和 K^- 能谷间的自旋发生耦合, 这进一步证明荧光圆偏振极化度并不来源于自旋极化而是能谷极化, 同时也表明初始的能谷极化, 在横向磁场下是非常稳定的。

7.3 单轴应变对 MoS_2 能谷极化的调控

7.3.1 样品制备和实验配置

在单层 MoS_2 中, 可以通过圆偏振光完成能谷初始化的过程, 通过对荧光圆偏振极化度的测量能够给出能谷极化度的信息。对能谷极化度的调控同样是能谷电子学中重要的问题。在半导体自旋电子学的研究中, 应变可以作为一种自旋弛豫的调控手段[140]。在石墨烯的研究中, 通过施加应变可以影响材料中的声子模式、能带结构等, 是一种重要的研究途径[141-144]。随着对以 MoS_2 为代表的二维材料深入研究, 理论研究者对这类材料在应变下的性质变化给出了丰富的预言[145-149]。根据我们的调研, 除了 C.Rice 等人[150]最近报道的单层 MoS_2 中声子模式随应变移动的结果外, MoS_2 在应变下能谷极化的实验研究目前还没有报道。本论文的研究中, 我们采用单轴应变实现了对单层、双层 MoS_2 能谷极化的调控, 并研究了应变对样品能带结构、振动模式的影响。

为了能够对样品施加应变, 采用有机玻璃或 PET (下面称为柔性衬底) 作为机械剥离方法的衬底材料, 得到的样品如图 7.7 所示。与 Si/SiO_2 衬底相比, 直接在柔性衬底表面制备的单层 MoS_2 样品光学反衬度较低。尽管如此, 利用高倍光学显微镜仍然能够初步确认较薄层数的样品, 通过 PL 测量和 Raman 测量可以进一步确认样品的层数。图 7.7a 中为在柔性衬底表面制备得到的单层和双层 MoS_2 样品。图 7.7b 为室温下单层和双层 MoS_2 样品的光谱, 单层样品只有 1.83eV

附近的发光峰。对于双层样品，通过 1.5eV 附近的低能发光峰可以进一步确认 [44]。图 7.7b 中插图显示为室温下单层和双层 MoS₂ 样品的 Raman 谱，这里测得的是 E_{2g}^1 模式和 A_{1g} 模式，随着层数的减少这两个模式之间的波数差逐渐减小，这可以用来判断样品的层数。图中的 E_{2g}^1 模式和 A_{1g} 模式波数差分别为 19cm⁻¹ 和 22cm⁻¹，这是典型的单层和双层 MoS₂ 的特征 [135, 151]。经过光学衬度、PL 测量、Raman 测量，我们能够确定在这种柔性衬底上得到的是单层和双层 MoS₂ 样品。

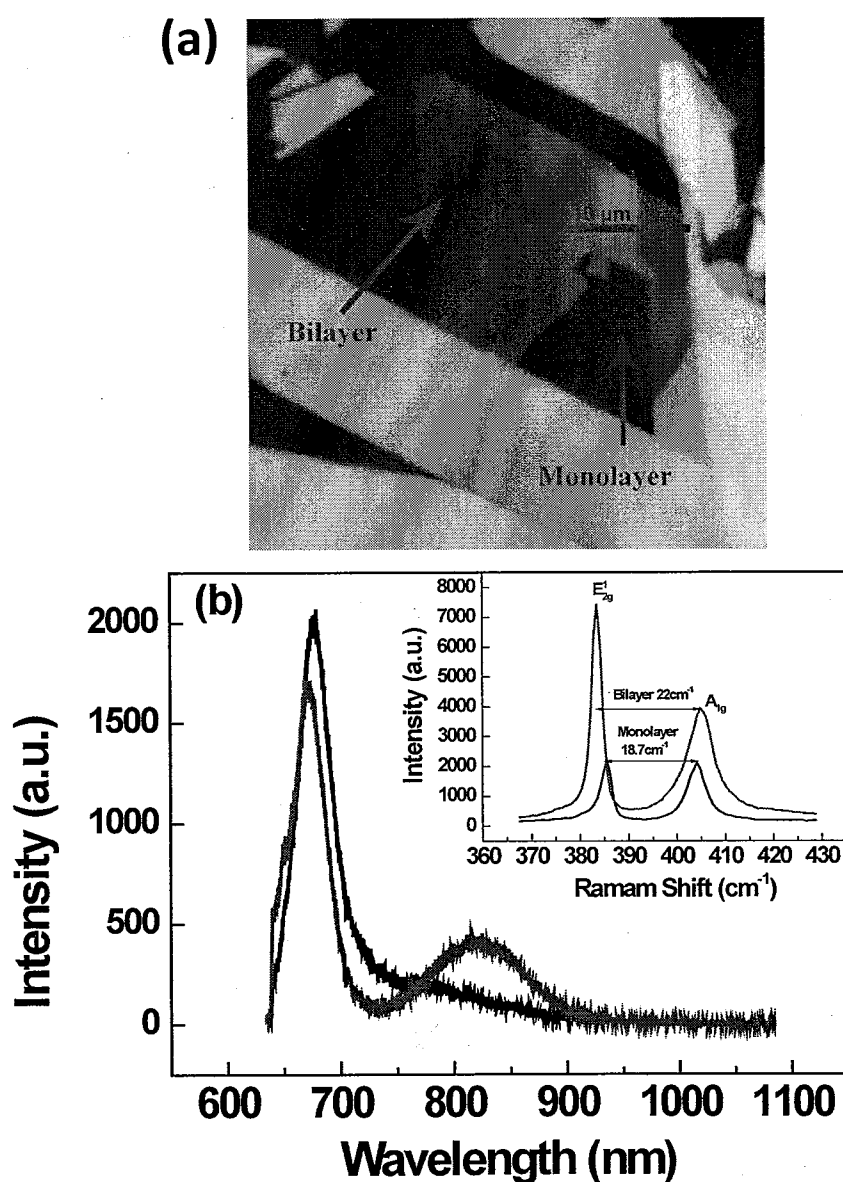


图 7.7 a 为在柔性衬底表面制备的单层和双层 MoS₂ 样品显微照片，b 为室温下对样品的表征结果。

单轴应变施加装置为如图 7.8 所示的三点弯曲装置,这是实验上对样品施加单轴应变的常用方法[152, 153]。这个装置中,外侧两个刀刃固定不动,中间的刀刃与测微丝杆连接,可以调节与外侧刀刃的距离。样品衬底为条形,通过调节衬底与应变施加装置的相对位置关系,使得 MoS₂ 样品位于应变施加的中心位置。通过转动测微丝杆调节中间的黑色刀刃使衬底弯曲,从而对样品施加拉伸应变。单轴应变的大小由衬底厚度 d 和衬底形变后的曲率半径 R 决定,为 $\varepsilon=d/2R$ 。外刃间的距离是样品尺寸的 $10^3\sim 10^4$ 倍,这保证了施加到样品的应变是均一的[141]。另外,我们也采用了圆形衬底,样品制备在衬底圆心。通过旋转衬底与应变施加装置的角度,研究了单轴应变相对样品晶格的不同施加方向的影响。

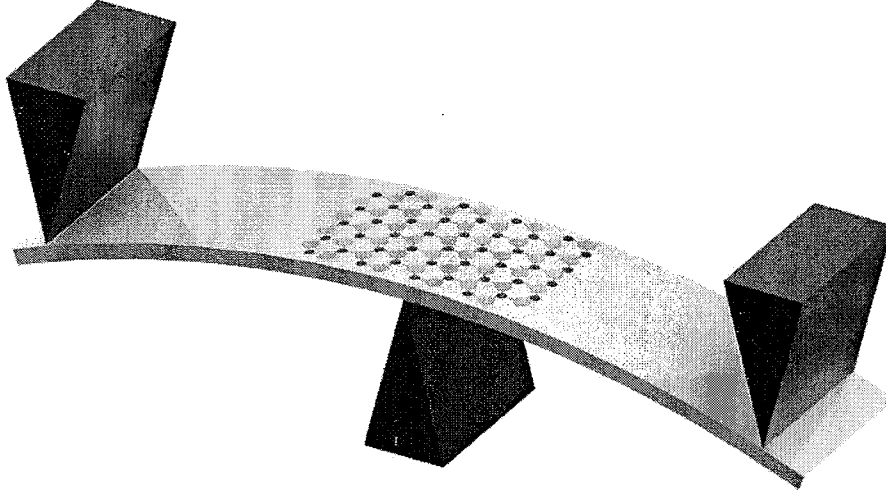


图 7.8 三点弯曲应变施加装置示意图。

7.3.2 单轴应变对 MoS₂ 能谷极化的调控

图 7.9 为 Raman 光谱测量得到的单层、双层 MoS₂ 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模式随单轴应变增加的变化情况。其中 A_{1g} 模式随应变增加向低频轻微移动, E_{2g}^1 模式随着应变增加向低频显著移动。单层样品中 E_{2g}^1 模式的频移速率为 4cm^{-1} 每 1%应变,在双层样品中为 6.1cm^{-1} 每 1%应变。当应变增加到 0.5%时,单层和双层样品中

双重简并的 E_{2g}^1 模式都发生明显劈裂，劈裂正比于应变。 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模式随应变移动现象与已有报道一致[150]。

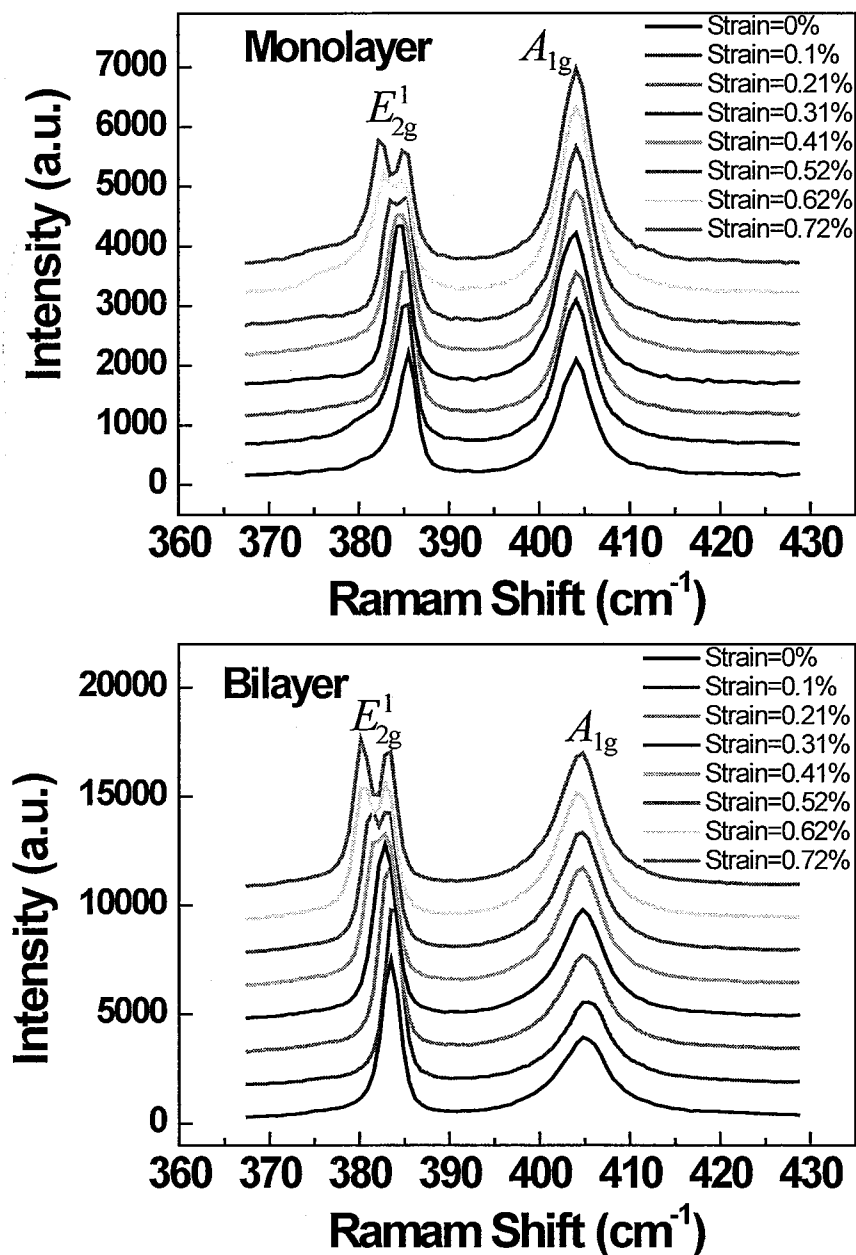


图 7.9 单层、双层 MoS₂ 样品在单轴应变下 Raman 光谱测量结果。

在室温下采用 1.96eV 的 σ^+ 圆偏振光激发样品，通过偏振分辨荧光测量得到样品在不同应变下的圆偏振极化度，如图 7.10 所示。实验表明，单层、双层 MoS₂ 的发光峰随应变增加发生红移，对应其直接带隙的减小。更重要的，可以看出 σ^+

分量和 σ^- 分量强度的差异逐渐减小，这对应荧光圆偏振极化度的下降。图 7.10a 中插图是单层样品荧光圆偏振极化度随应变增加逐渐降低的结果。在没有应变时，单层 MoS_2 荧光圆偏振极化度为 9.5%；最大应变 0.77% 时降低为 6.5%。图

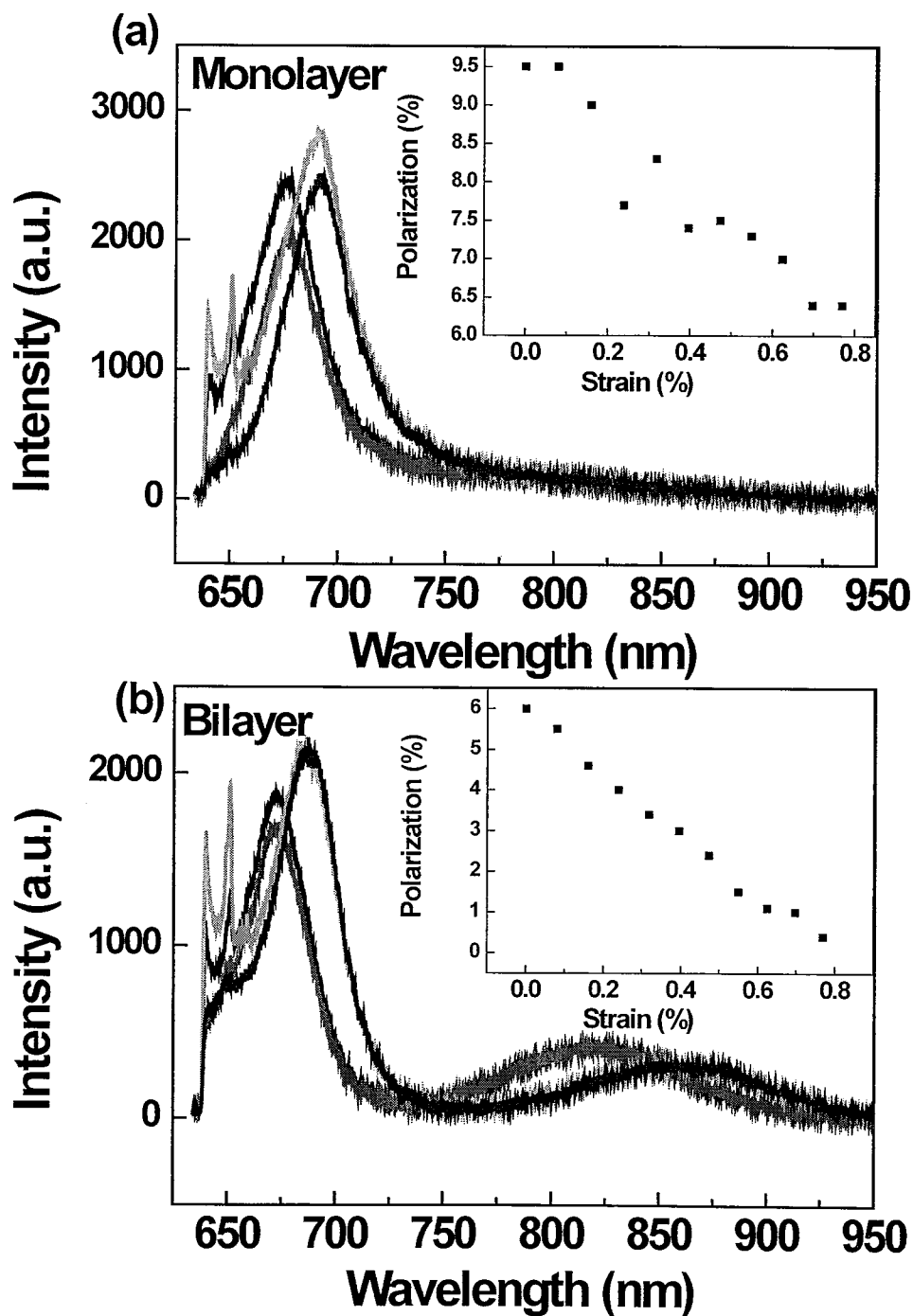


图 7.10 单层、双层 MoS_2 荧光光谱及圆偏振极化度随单轴应变的变化。图中光谱分别为应变为零和 0.77% 时样品荧光 σ^+ 分量和 σ^- 分量。

7.10b 中展示的是在双层 MoS₂ 中测量结果。双层 MoS₂ 的初始荧光圆偏振极化度为 6%，通过施加应变可以使极化度完全消失。

根据式(7-1)，实验上观察到的样品荧光极化度随应变增加的降低可能来源于初始能谷极化度、载流子寿命和能谷寿命随应变的变化。由图 7.3 中数值计算结果，单层 MoS₂ 中能谷依赖的光学跃迁选择定则在整个布里渊区都较好地成立。基于这个理论结果，可以认为初始的能谷极化度 P_0 随应变没有显著改变。在单层 MoS₂ 中，由于反演对称性缺失和自旋-轨道耦合，自旋与能谷自由度锁定在一起。采用 σ^+ 圆偏振光只能够激发电子到 K+ 能谷的导带中，在相应价带产生特定自旋的空穴。导带电子的谷间散射由于波矢空间中 K+、K- 能谷的间隔几乎为整个布里渊区的尺寸，需要原子尺度的散射才能够发生[124]。对于价带中的空穴的散射，除了类似的原因还要考虑自旋-轨道耦合，这使得谷间散射的同时必须发生自旋翻转。正是由于这些散射机制在很大程度上被抑制，一般认为单层 MoS₂ 中能谷寿命应该很长。施加单轴应变后，一方面材料的带隙减小，能量固定的 1.96eV 激发光将激发电子占据能谷中能量相对更高的态。另一方面，在单轴应变下材料的声子模式也发生变化。这两种情况都可能对谷间散射造成影响，从而增加载流子谷间散射的几率使最终测得的圆偏振极化度降低。荧光圆偏振极化度与载流子寿命、能谷寿命、激发光能量、体系声子结构等诸多因素有关，目前正在进一步的分析中。

对于双层 MoS₂，由于具备反演对称性，其自旋自由度并不与能谷锁定。理论上认为，对纯净的双层 MoS₂ 采用圆偏振光激发时，可同时激发电子到 K+、K- 能谷的导带中，荧光不存在圆偏振极化度[126]。但在实验上，双层 MoS₂ 样品中仍然能够观测到一定的荧光圆偏振极化度[127]。这可能由于样品带有负电

荷，一定程度上破坏了其反演对称性，价带自旋简并，谷间散射可以有效发生，使得能谷寿命很短，因此实验上观察到的零应变下极化度也较低。

为了验证样品在单轴应变下的能谷极化是否具有角度依赖特性，我们在圆形柔性衬底圆心处制备单层和双层 MoS_2 样品，在 120° 范围内以 10° 为步长变化单轴应变的施加角度重复前面的测量。同样，各个方向上随应变的增加都出现带隙减小，荧光圆偏振极化度下降的现象。图 7.11 所示为 0.8% 单轴应变下，在单层和双层 MoS_2 样品中测得的圆偏振极化度与应力施加方向的关系曲线。单层 MoS_2 样品在不同方向 0.8% 单轴应变下，圆偏振极化度约减小到 5.5% 左右，双层 MoS_2 样品极化度基本减小到 1% 以下。我们没有发现圆偏振极化度衰减随单轴应变施加方向发生变化，即 MoS_2 在单轴应变下极化度降低的现象并不依赖于单轴应变施加的方向。

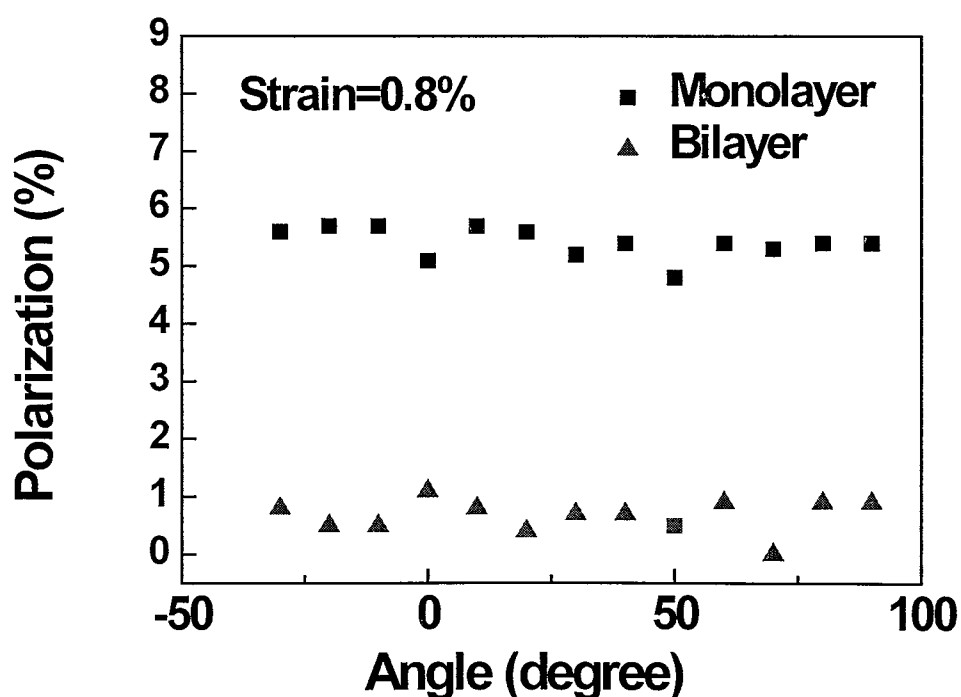


图 7.11 单轴应变调控下，应力与样品相对方向依赖的圆偏振极化度。

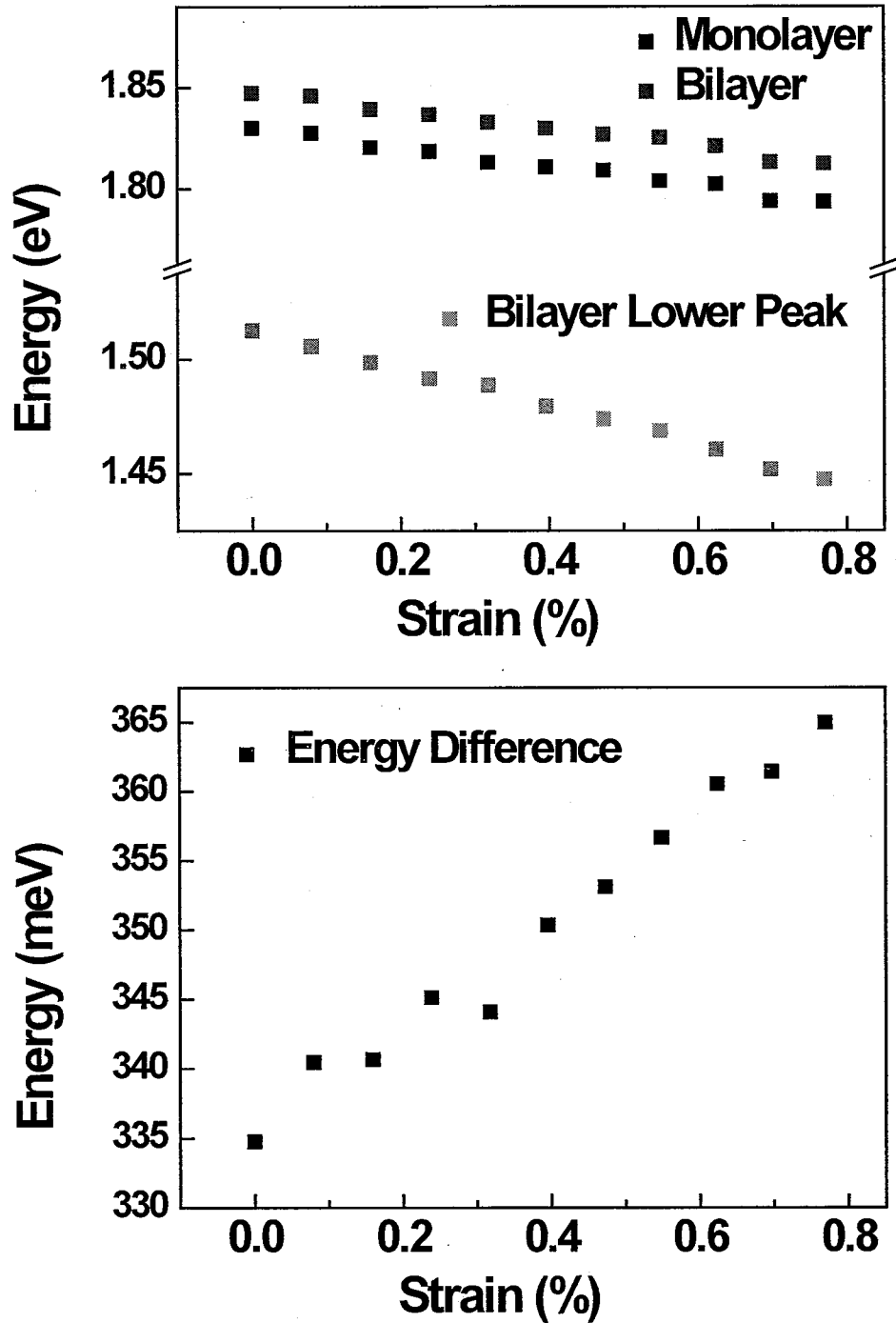
7.3.3 单轴应变对 MoS_2 能带结构的影响

图 7.12 a 单层、双层样品发光峰能量随单轴应变的变化, b 双层样品中两发光峰间的能量差随应力的变化。

图 7.10 中的实验结果表明, 随着单轴应变的增加, 单层和双层 MoS_2 的发光

峰能量都发生红移，即相应的带隙减小。在完成 7.3.2 节中介绍的荧光圆偏振极化度随单轴应变变化实验的同时，我们也得到了样品带隙对单轴应变的依赖关系。图 7.12a 中为通过相应光谱得出的单层和双层 MoS_2 发光峰能量随应变的变化，图 b 是双层 MoS_2 两个发光峰之间的能量差随应变的变化。图 7.13 是单层和层 MoS_2 详细的能带结构图[154]，单层 MoS_2 是 K 点的直接带隙半导体，而双层

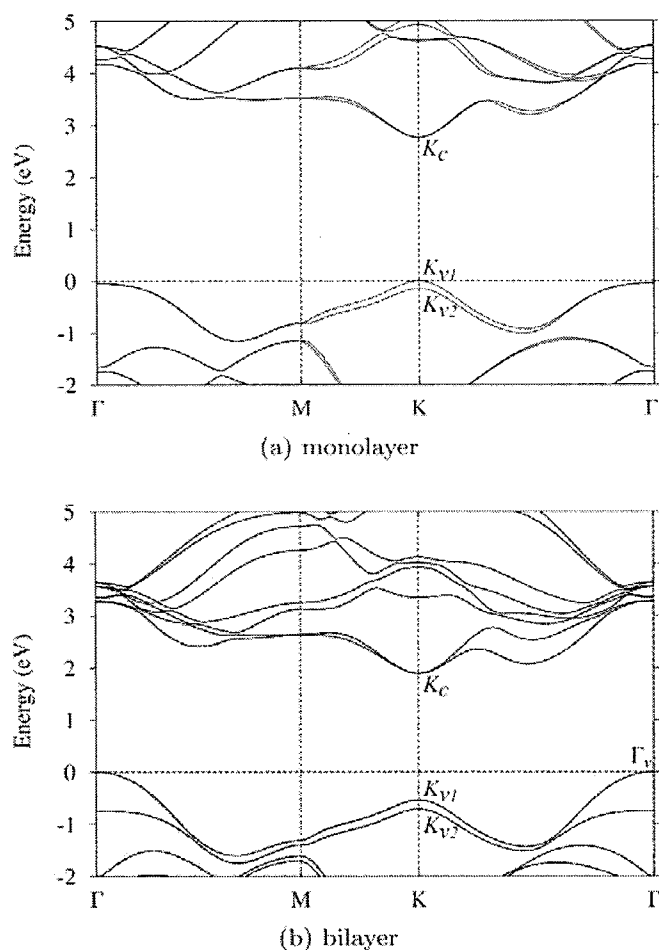


图 7.13 单层、双层 MoS_2 能带结构图，引自文献[154]。

MoS_2 是 Γ 点到 K 点的间接带隙半导体。在我们的实验结果中，可以认为单层 MoS_2 的发光峰能量对应图 7.13 中 K_{v1} 到 K_c ($K_{v1} \rightarrow K_c$) 的跃迁，双层 MoS_2 的低能发光峰对应 Γ_v 到 K_c 的 ($\Gamma_v \rightarrow K_c$) 跃迁，1.85eV 左右的发光峰对应为 $K_{v1} \rightarrow K_c$ 。发光峰能量实验和理论结果的差异来源于激子束缚效应[154]。通过对实验结果

拟合, 我们发现在单层和双层 MoS₂ 中跃迁能量都随应变的增加而线性减小。对于单层 MoS₂ 中的 $K_{\nu}/\Gamma \rightarrow K_c$ 跃迁, 单轴应变每增加 1%, 其能量减小约 48meV。双层 MoS₂ 中的 $K_{\nu}/\Gamma \rightarrow K_c$ 跃迁与单层类似, 每 1% 应变能量减小约为 46meV。但双层中 $\Gamma_{\nu} \rightarrow K_c$ 跃迁能量随应变增加快速减小, 为 86meV 每 1% 应变, 是 $K_{\nu}/\Gamma \rightarrow K_c$ 跃迁能量减小速度的 2 倍。

中国科学院物理研究所范桁研究员和博士生吴贤新采用 DFT/PBE 数值计算方法, 对单层和双层 MoS₂ 在单轴应变下的能带结构进行理论计算, 结果和我们的实验结论非常吻合。在他们的计算中, 考虑了单轴应变分别沿着 Zigzag 或 Armchair 方向施加的情况, 即图 7.14 中插图所示的 x 和 y 方向。计算结果表明, 单层 MoS₂ 的直接带隙 $K_{\nu}/\Gamma \rightarrow K_c$ 能量随单轴应变每增加 1% 减小 40meV, 如图 7.14

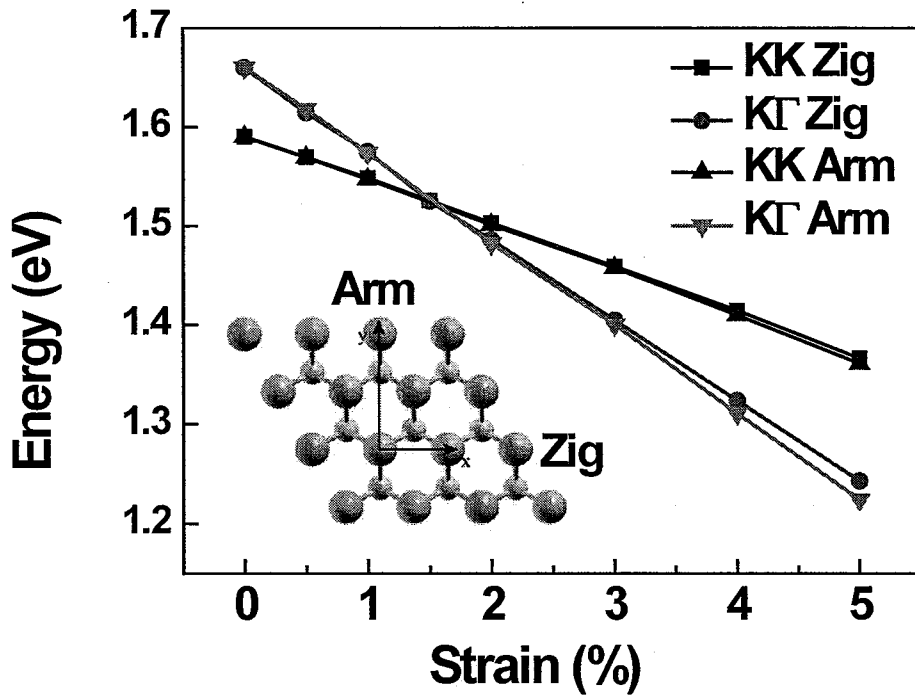


图 7.14 单层 MoS₂ 在单轴应变下能带中 KK、KΓ 跃迁能量变化计算结果。

所示, 这与实验结果相吻合。单轴应变使得 $\Gamma_{\nu} \rightarrow K_c$ 的跃迁能量同时减小, 并且其减小的速度大于 $K_{\nu}/\Gamma \rightarrow K_c$ 。在应变达到 1.5% 时, 单层 MoS₂ 将由直接带隙转变为

间接带隙半导体。在实验中，由于施加的应变过大后，样品会从衬底表面弹开，所加应变没有到达这一范围。图 7.15 所示为双层 MoS_2 的理论计算结果。其中 $K_v \rightarrow K_c$ 跃迁能量随单轴应变增加 1% 减小 42meV， ΓK 跃迁能量减小 76meV。这与实验得到的结果 46meV 和 86meV 同样非常吻合。由于计算中采用的 DFT/PBE 数值计算方法本身对于带隙值的低估，导致计算得到的带隙值低于实验结果，但并不影响其对变化趋势的计算[155]。另外，沿 Zigzag 和 Armchair 方向的计算结果并没有明显差异，这一定程度与实验上极化度减小并不依赖于单轴应变施加角度的结果相吻合。

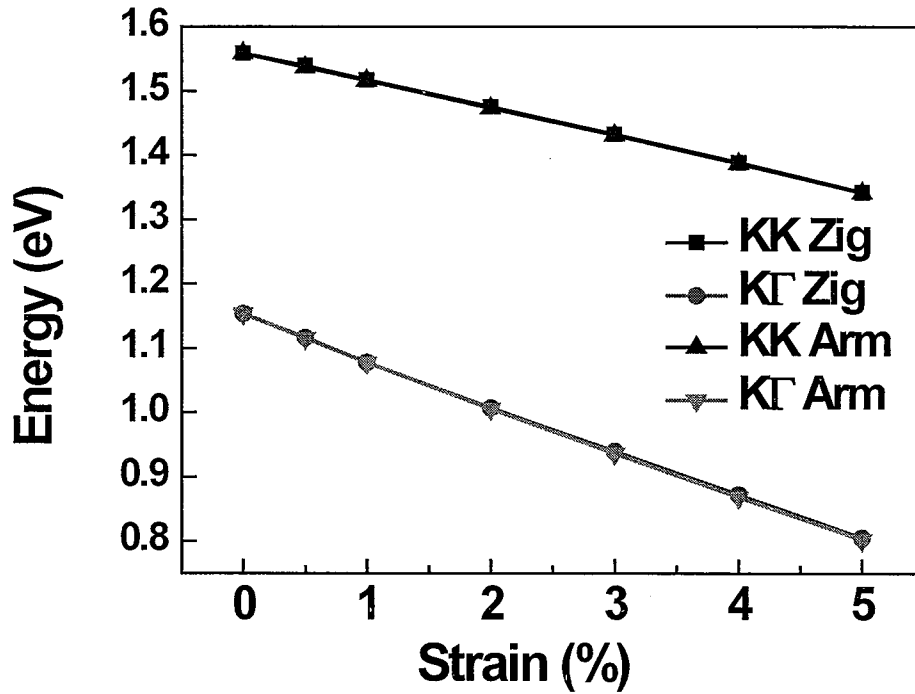


图 7.15 双层 MoS_2 在单轴应变下能带中 KK、 $K\Gamma$ 跃迁能量变化计算结果。

为了研究自旋-轨道分裂能是否与单轴应变有关，我们采用 2.33eV 的线偏振光激发单层 MoS_2 样品。图 7.16 所示为单轴应变分别为零和 0.82% 下样品的光谱。其中 2.0eV 附近的发光峰对应图 7.16 中 K_{v2} 点到 K_c 点的跃迁，1.8eV 附近的发

光对应 K_v 点到 K_c 点的跃迁, 两发光峰的能量差即为 K 点价带自旋-轨道分裂能。通过对发光峰拟合, 能够得到相应的能量。可以看出在实验中所涉及的应变范围内, 两种跃迁能量都减小, 但相应的自旋-轨道分裂能保持不变。图 7.16 中插图

为不同单轴应变下拟合得到的自旋-轨道分裂能, 实验上没有观察到明显的变化趋势。

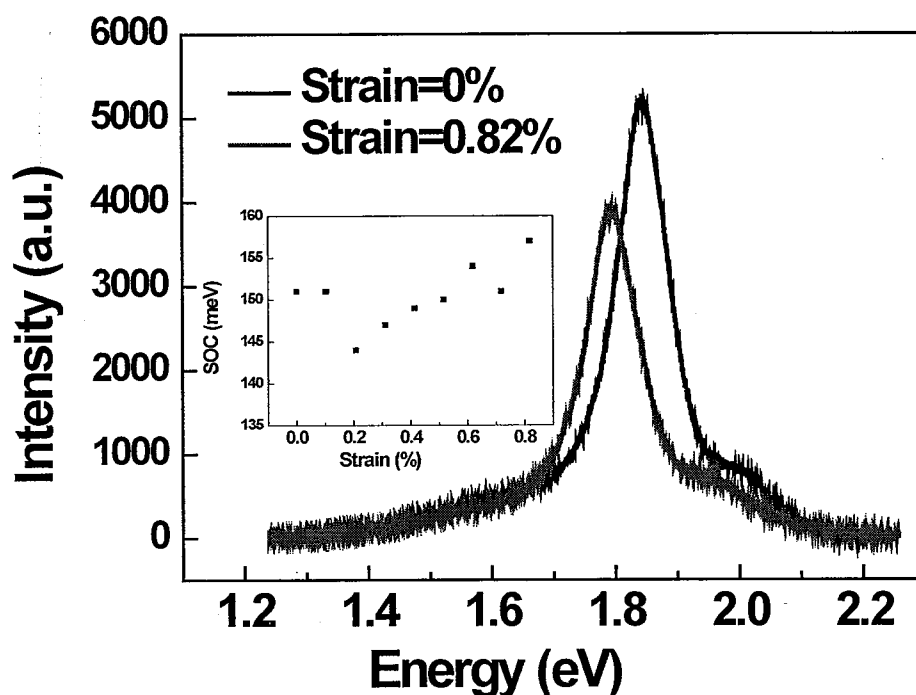


图 7.16 自旋-轨道分裂能随单轴应变的变化。

至此, 我们可以对单轴应变下单层和双层 MoS₂ 能带结构的变化给出一定的描绘。对于单层 MoS₂, 随单轴应变增加 K 点带隙减小, 同时 Γ 点到 K 点的能量差以更快的速率减小。理论上可以预见当应变达到一定值时, 单层 MoS₂ 将由直接带隙转变为间接带隙。另外, 单轴应变并不影响 K 点价带自旋-轨道分裂能。对于双层 MoS₂, 单轴应变同样使得 K 点导带价带的能量差减小, 同时其间接跃迁对应的 $\Gamma_v \rightarrow K_c$ 的跃迁能量以更快的速率减小。

7.4 电场对 MoS_2 能谷特性调控的尝试

7.4.1 电极制备和表征

单层 MoS_2 一经制备得到, 瑞士学者 Andras Kis 课题组就基于这种材料成功制作出晶体管[46], 并展现了其优良的电学性能。近一年来, 基于单层或多层 MoS_2 的新颖器件不断出现[156-159]。麻省理工学院的研究团队基于双层 MoS_2 成功制作了多种电子设备, 包括逆变器、与非门、存储器和相对复杂的环形振荡器[160]。这使得以 MoS_2 为代表的层状材料在微电子器件的应用极具潜力。另外, 由于单层 MoS_2 独特的能谷属性, 理论预言, 当在施加面内外电场情况下, 将出现能谷极化在垂直电场方向的积累, 即能谷霍尔效应。电场的调控作用灵活有效, 同时也是对很多基础问题研究的必备条件。制备出单层、双层 MoS_2 样品后, 我们也尝试研究电场对能谷极化的影响。

在 MoS_2 表面制备电极是非常重要的一个步骤。我们的样品电极制备是在中国科学院物理研究所微加工实验室完成的。选用的衬底为 $\text{Si}/300\text{nm SiO}_2$, 其中 Si 层为重掺杂, 这就允许利用衬底施加一个门电压。采用机械剥离方法得到样品后, 使用 FIB 在基片上制作标记, 用于后续 EBL 加工过程中定位样品。基片表

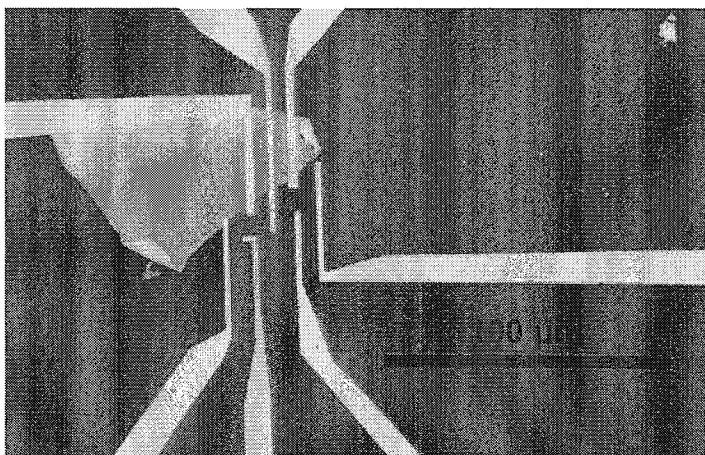


图 7.17 MoS_2 表面制备电极后显微照片。

面旋涂 PMMA 495 5% 光刻胶，厚度约为 220nm，180℃ 烘烤一分钟。在 EBL 系统中，根据 FIB 制备的标记确定样品坐标。在 EBL 中绘制电极图形并曝光。显影、定影后蒸镀 10nm Ti/80nm Au。最后，样品置于丙酮中溶脱，用酒精和去离子水清洗后氮气吹干。图 7.17 为已经制备好电极的 MoS_2 样品。

由于样品较薄，很容易在加工流程中受到损伤，尤其是 EBL 曝光过程。我们的研究主要集中在光学现象，要求样品在电极制备前后的光谱保持一致。图 7.18 所示为室温下单层 MoS_2 在电极制备前后的 PL 光谱，黑（红）线为电极制备前（后）的 PL 光谱。可以明显看出，电极制备后，单层 MoS_2 直接带隙发光

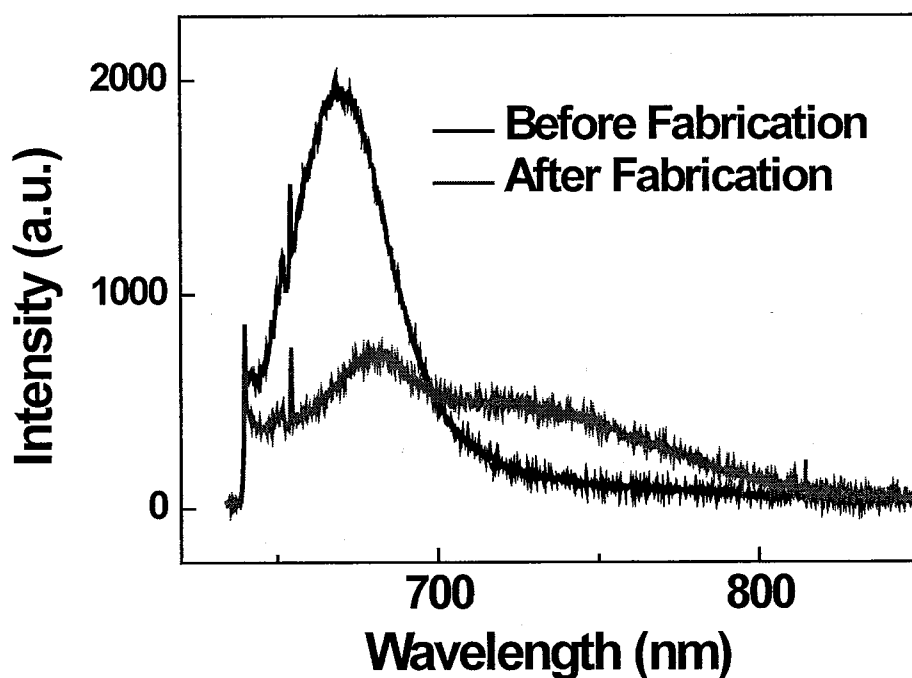


图 7.18 单层 MoS_2 在电极加工中受损伤后典型 PL 光谱。

明显减弱，并且在出现半宽很大的低能发光峰。这可能由 EBL 工艺中电子轰击导致样品中缺陷增多造成。通过优化电极加工参数，严格控制 EBL 中电子照射时间等方法，我们最终确定了合适的加工参数。图 7.19 所示为采用优化后的加

工流程制备电极前后样品 PL 光谱对比图。制备电极后，光谱除发光峰轻微移动外，与制备前基本上一致。

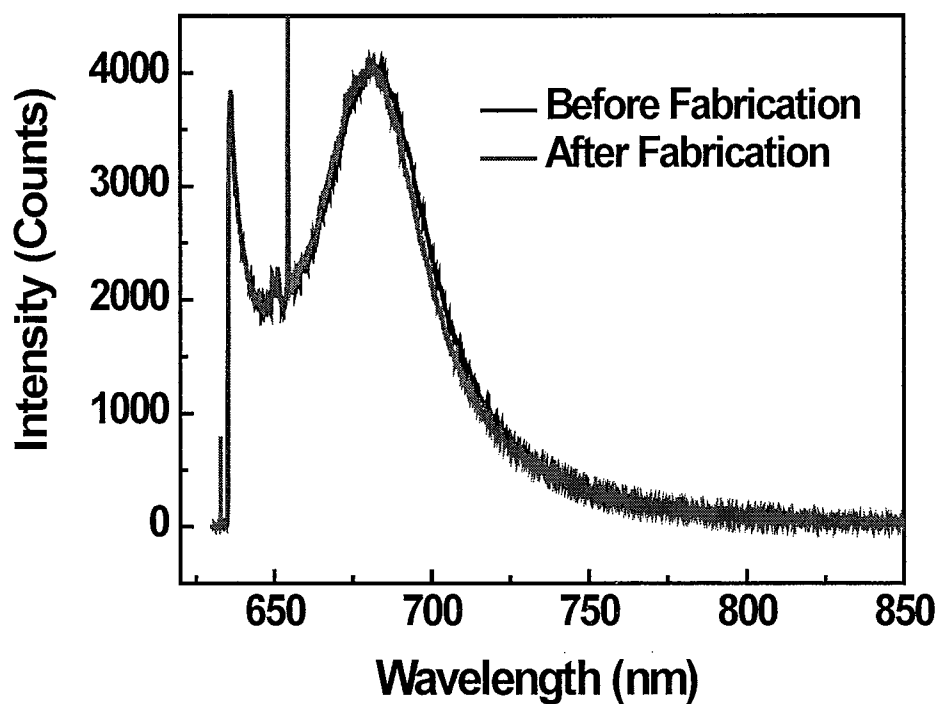


图 7.19 优化电极制备参数后样品 PL 光谱。

7.4.2 初步测量结果

为了研究垂直方向电场对单层和双层 MoS_2 发光和能谷极化的影响，我们用另一个单层 MoS_2 样品制备了场效应管结构，如图 7.20 所示。重掺杂 Si 衬底作

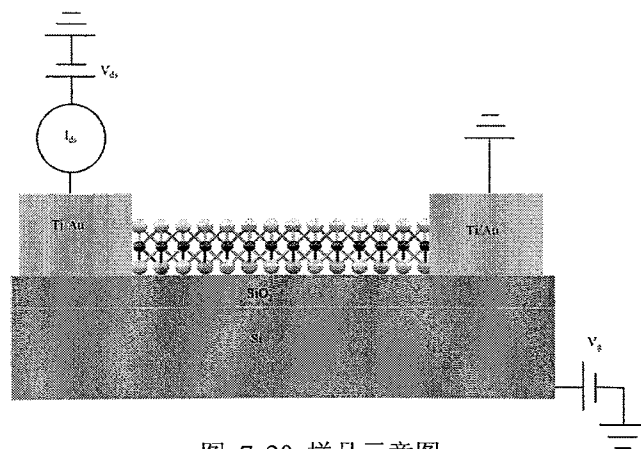


图 7.20 样品示意图。

为底电极；用于对样品施加栅极电压 V_g 。在不同栅压 V_g 下，测量源-漏两端的 I - V 曲线，结果如图 7.21 所示。可以看出，随着栅极电压的变化，样品电阻明显发生变化，这样我们实现了对样品导电性质的调控。

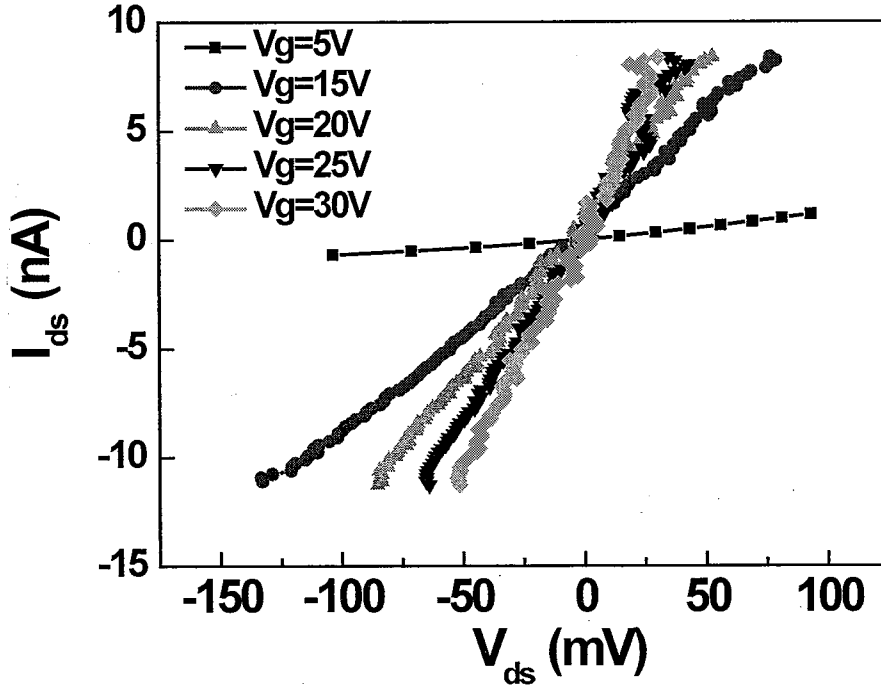


图 7.21 不同门电压下源漏极间 IV 曲线。

我们在 75K 温度下，测量了这个样品电极制备前后的 PL 光谱（100 μ W 633nm σ^+ 圆偏振光），如图 7.22 所示。可以看出，样品在制备电极后光谱出现明显的低能缺陷发光峰，说明单层 MoS_2 样品的晶体质量变坏。对样品施加垂直方向电场，得到如图 7.23 所示的结果。在 $V_g=0V$ 时，PL 光谱低能位置有明显的缺陷发光，布里渊区 K 点跃迁对应的发光峰仍然具有一定的圆偏振极化度。对样品施加 +50V 到 -50V 的垂直方向电场，布里渊区 K 点跃迁荧光圆偏振极化度几乎没有改变，这与已有的报道相吻合[127]。但是，我们意外地发现缺陷发光可以由垂直电场显著调控。在电压由 +50V 变化到 -50V 过程中，缺陷发光增强接近 100 倍，并且在 -50V 的偏压下，缺陷发光出现明显的圆偏振极化度。目前，电场对

单层和双层 MoS₂ 的调控研究正在进行中。

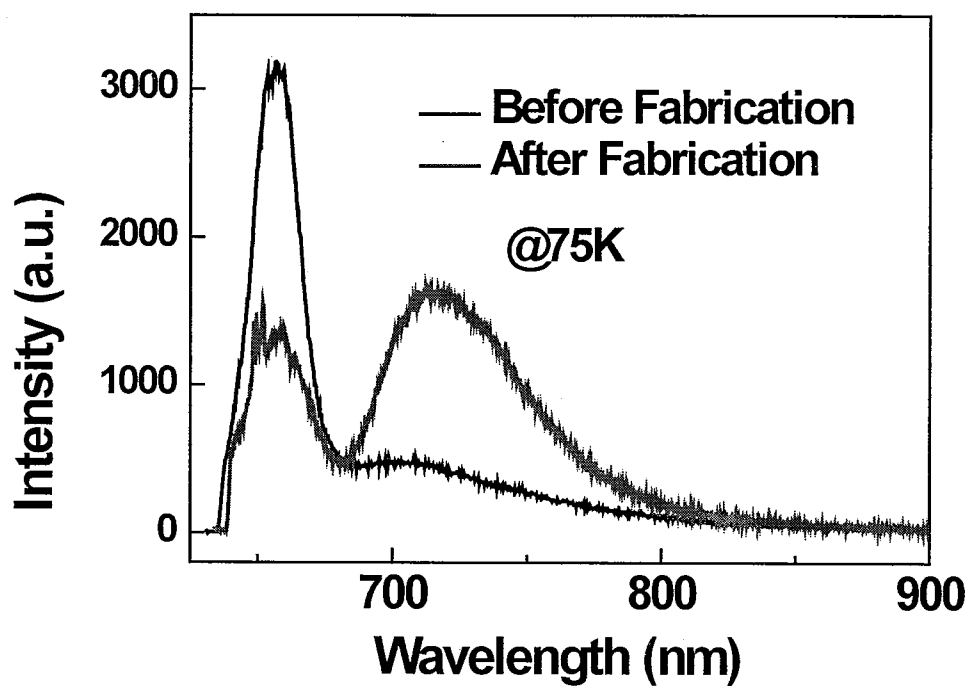


图 7.22 制备电极前样品荧光光谱差异。

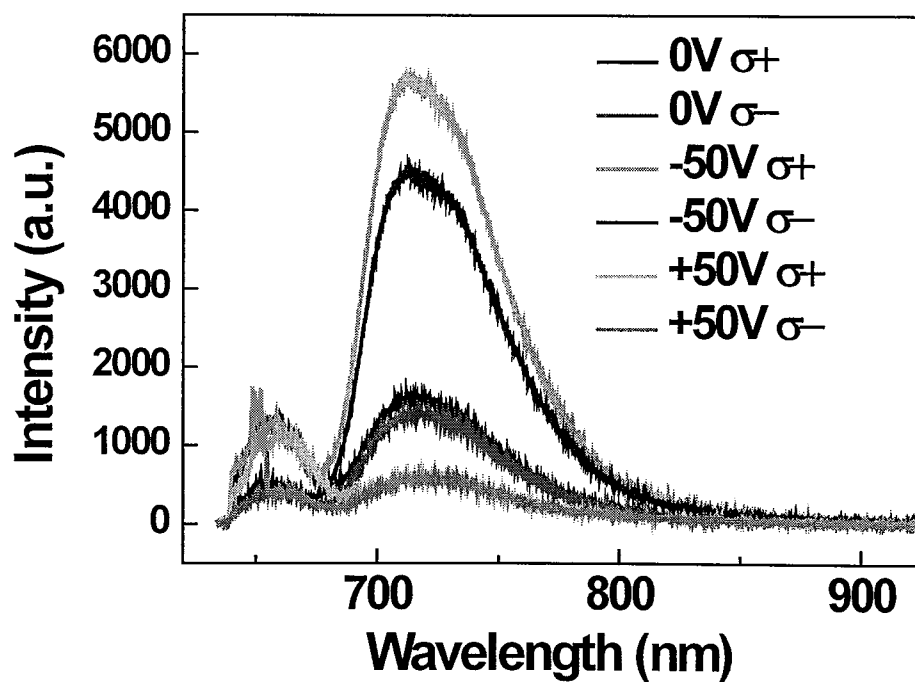


图 7.23 单层 MoS₂ 在垂直电场下圆偏振分辨光谱测量结果。

7.5 本章小结

本章介绍了在单层、双层 MoS₂ 中的研究工作。我们采用圆偏振分辨光谱测量手段,观察到圆偏振光激发下样品荧光的圆偏振极化度,证实了能谷依赖的光学跃迁选择定则,实现了光学方法产生 Valley polarization。

通过单轴应变实现对单层、双层 MoS₂ 能谷极化的调控。在单层 MoS₂ 中, 0.77% 的单轴应变可以是其荧光圆偏振极化度由 9.5% 降低到 6.5%; 在双层 MoS₂ 中, 通过施加应变, 可以使零应变下 6% 的荧光圆偏振极化度完全消失。我们同时还在单层、双层样品 Raman 光谱中, 观察到了 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模式随单轴应变增加向低频移动, 并且在大的应变下, E_{2g}^1 Raman 峰发生劈裂。另外, 我们还观察到单层、双层 MoS₂ 带隙都随应变的增加发生减小, 与理论计算的结果一致。

通过微加工技术, 在单层、双层 MoS₂ 表面成功制备电极, 并初步实现外加垂直电场对样品的调控, 为进一步的电学实验打下基础。

第八章 总结

本论文首先回顾了半导体材料中以自旋、能谷自由度为研究对象的自旋电子学和能谷电子学的发展历程及研究现状。简要介绍了半导体材料中光学性质、基本的自旋特性、自旋弛豫机制和常用的实验手段。本论文围绕着半导体材料中自旋、能谷自由度的有效调控这一核心问题，采用超快光谱、稳态光谱实验方法对几种半导体材料自旋、能谷特性进行深入研究。论文的主要内容和成果包括：

1. 为了对半导体中自旋、能谷属性进行研究，搭建了多种稳态光谱测量系统，核心设备是 Jobin Yvon 公司的 iHR550 光栅光谱仪。实现了显微偏振分辨光谱测量、两种不同方案的角度分辨光谱测量功能。利用这套系统，我们对 MoS₂ 中能谷属性进行了研究。

2. 首次证实了外加电场对 (111) GaAs/AlGaAs 量子阱中自旋扩散长度的调控作用。通过瞬态自旋光栅实验技术，研究了对不同电场强度下自旋输运的性质。结果表明，外加电场可以使自旋扩散长度增大一倍。我们还同时得到 Dresselhaus 和 Rashba 系数，分别为 $18 \pm 2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ 和 $7 \pm 1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^2$ 。采用窄量子阱样品，我们实现了在 250K 温度下通过外加电场对样品中自旋弛豫的调控，这是目前已报道的最高调控温度。

3. 研究了低温下立方相 GaN 在垂直磁场下的自旋弛豫特点，负时间延迟位置 TRKR 信号随外加弱磁场增加迅速增大。通过实现立方相 GaN 中的动态核极化过程，证实低温下的自旋现象来源于束缚态激子，并且超精细相互作用是主导的自旋弛豫机制。我们的实验结果表明在立方相 GaN 中，典型的施主动态核极化磁场在 $\sim 10 \text{ mT}$ 量级。

4. 利用圆偏振分辨光谱测量技术，首次实现了光学方法产生 valley polarization。通过单轴应变，实现了对单层、双层 MoS₂ 能谷极化的调控。在单轴应变下，单层、双层 MoS₂ 荧光圆偏振极化度减小。研究了 Raman 光谱在不同单轴应变下的变化。随着应变增加， E_{2g}^1 模式显著向低频移动，并首次观察到该模式在一定应变下简并解除。另外，首次从实验上较全面地给出了单层、双层 MoS₂ 能带中带隙附近主要跃迁能量随单轴应变的变化，与理论计算结果吻合。