密级



# 博士学位论文

# <u>红外调制光谱研究 III-V 族窄禁带锑化物</u> <u>与稀铋半导体电子能带结构</u>

作者姓名:	陈熙仁	
指导教师:	邵 军 研究员	
	中国科学院上海技术物理研究所	
学位类别:	理学博士	
学科专业:	微电子学与固体电子学	
研究方向:	红外光电子物理	
培养单位:	中国科学院上海技术物理研究所	

2015 年 5 月

# 学位论文原创性声明

本人完全了解中国科学院大学有关保留、使用学位论文的规定, 即:学校有权保存学位论文的印刷本和电子版,并提供目录检索与 阅览服务;学校可以公布论文的全部或部分内容,可以采用影印、 缩印、数字化或其它复制手段保存学位论文。

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的 内容,愿意将学位论文提交《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志 社,编入 CNKI 学位论文全文数据库并充实到"学位论文学术不端 行为检测系统"比对资源库,同意按章程规定享受相关权益。

保密论文在解密后遵守此规定。

论文作者签名: 指导教师签名:

日期: 年 月 日

# Electronic structure of III-V narrow gap antimonide and dilute-bismuth semiconductors studied by infrared modulation spectroscopy

# By

# Xiren Chen

# A Dissertation Submitted to

**University of Chinese Academy of Sciences** 

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

**Doctor of Science** 

**Shanghai Institute of Technical Physics** 

May, 2015

# 致 谢

本工作的完成离不开导师邵军研究员的认真指导和悉心关怀。值此之际, 作者谨向邵老师表示最衷心的感谢并致以崇高的敬意。在过去的五年中,邵老 师严谨的治学态度、勤奋的科研工作态度和对科学研究事业的热爱使我受益匪 浅,在课题设计、实验方案拟定、测试技术优化、结果讨论分析和论文撰写等 各个方面都给予了作者无私的帮助。在此,再次致以由衷的感激!

作者非常感谢中科院上海技术物理研究所材料器件中心的陈建新研究员、 周易博士和徐志成博士等提供本工作中的 InAs/GaSb 超晶格样品。同时也非常 感谢中科院上海微系统与信息技术研究所的王庶民研究员、宋禹忻博士、王凯 博士、岳丽博士、吴晓燕同学和潘文武同学等在本工作的 GaSb(Bi) 单量子阱 和 InPBi 薄膜样品提供方面的大力支持和有益讨论。同样,作者也感谢中科院 半导体研究所的牛智川研究员和邢军亮同学提供 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱,韩 国首尔国立大学的 Euijoon Yoon 教授提供 InSb 薄膜样品。没有这些老师和同学 的大力支持,本工作将难以顺利进行。

作者同时也要感谢上海大学的查访星教授、德国 Paul-Drude 研究所的吕翔 博士和华东师范大学的朱亮清博士在过去五年日常学术交流中的有益讨论和建 议,尤其是朱亮清博士在理论计算方面的帮助。

作者感谢红外物理国家重点实验室的各位领导和全体老师、职工在过去五年的学习生活中给予的帮助。特别感谢郭少令研究员、李志锋研究员、李宁研 究员、陈鑫研究员、李天信研究员、胡古今研究员、黄志明研究员、史国良高 工、夏辉博士等老师在学术和/或技术上的讨论和帮助;感谢骆振娅老师和韩莉 老师在日常工作、生活上的关怀。

感谢红外物理国家重点实验室光致发光研究组的朱亮同学和祁镇同学,他 们在学业和生活上都给予很大的帮助。感谢物理室全体同窗好友五年来的关心 和帮助。感谢技物所所有给予作者无私帮助的老师们和同学们。

最值得特别感谢的是我的父母。他们二十多年的养育和期望是我在学习和 工作中的源动力,尤其感谢他们在我攻读博士学位期间的默默支持和理解,使 我减少了很多生活烦恼。

最后向百忙之中评阅和审议的各位老师和专家学者致以诚挚的谢意!

陈熙仁 2015 年 5 月

i

# 摘要

光致发光 (Photoluminescence, PL) 和光调制反射 (Photoreflectance, PR) 光谱 具有无损、简便和高灵敏度等优点,在半导体电子结构和光学性质研究中得到 广泛应用。基于步进扫描傅立叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱 仪的红外调制 PL 和 PR 技术充分利用 FTIR 光谱仪的优势,克服热辐射背景干 扰和探测器效率低的困难,将光谱测量范围拓展至 20 μm 的中红外波段。

III-V 族窄禁带锑 (Antimony, Sb) 化物半导体易于生长、缺陷密度低、大面积均匀性好,被认为是继碲镉汞 (Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, MCT) 之后的重要红外光电功能材料; 广受关注的稀铋 (Bismuth, Bi) 半导体具有 Bi 致禁带宽度收缩系数大、带隙温度敏感度低、电子特性受影响小等优势,有望在红外光电器件应用中发挥重要作用。Sb 化物和稀 Bi 半导体的电子能带图像和光学性能受到杂质/缺陷、低维界面等因素的影响,为提高/优化光电器件的性能,很有必要深入理解 Sb 化物和稀 Bi 半导体电子结构与材料条件的联系。

本工作采用基于 FTIR 光谱仪的变条件红外调制 PL 和/或 PR 光谱技术 分别对 III-V 族窄禁带 Sb 化物的代表材料(InSb 薄膜、InAs/GaSb 超晶格 和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱)和 GaSb(Bi)单量子阱的电子能带结构和载流子跃 迁特性展开系统的研究。此外还开展 InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点 PL 光谱 的初步探索。具体内容包括以下三方面:

1. 利用变条件红外 PL 和/或 PR 光谱方法研究 InSb 薄膜、类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格和不同界面类型 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的电子能带结构和载流子特性。我们利用变温 PR 确认了 InSb 薄膜的近带边束缚态和共振态的电子能级位置。在此基础上利用变温/变激发 PL 开展对类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格退火温度效应的研究,建立退火温度导致界面原子互扩散的唯像模型并阐明界面互混同载流子非辐射复合的内在联系。最后利用磁光-PL 对类 InSb 和类 GaAs 界面 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的载流子跃迁特性进行研究,发现类 InSb 界面电子能级的构型使得量子阱的非局域态同时存在 II 类和 I 类的载流子 PL 跃迁。

2. 基于变条件红外调制光谱研究 GaSb(Bi)/AlGaSb 单量子阱的 Bi 掺入对 界面结构、带边电子能级以及俄歇复合等的影响。结果表明: 360 和 380 °C 生 长的 GaSbBi 量子阱界面均出现类台阶结构,其中前者的晶格无序度增 大,Bi 的有效掺入量可忽略;后者的 Bi 等电位掺入 V 族位,导致等效禁 带收缩。GaSbBi 量子阱激子特性的变化来自于 Bi 掺入和晶格无序的共同作 用。另外 PR 光谱表明 GaSb(Bi) 的导带底下降和价带顶上升均对 Bi 致带隙收

iii

缩有贡献,其中导带底下降约占带隙收缩的 (29±6)%。这说明尽管价带反交 叉 (band anticrossing, BAC) 效应仍是 Bi 致带隙收缩的主要原因,但导带底的下 降不可忽略。此外,GaSbBi 量子阱的 Bi 致俄歇复合抑制效应也得到变温/变激 发 PL 光谱的检验。

3. 初步开展 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点红外 PL 光谱的探索。我 们在 0.5-1.2 eV 范围观察到 InPBi 的禁带下 PL 特征。PL 特征的能量对 Bi 组 分和晶格温度均具有很强的非敏感性。通过初步分析, InPBi 的 PL 特征可 能来自于 P 反位 (P<sub>In</sub>) 施主能级到 Bi 团簇不同构型受主能级的跃迁,或者 与 Bi<sup>3+</sup> 的 III 位占据有关。在 Si 掺杂的 GaAs(Sb)/InAs 反量子点中发现能量 约 0.45 eV 的 PL 特征。该特征的变温演化表明将其本质可能为压应变 InAs 区域 的禁带跃迁。Si 掺杂导致的电子注入使得该特征增强从而在 PL 谱中显现。

### 关键词:

红外调制光谱,光致发光谱,光调制反射谱,III-V 族 Sb 化物半导体,GaSb(Bi) 单量子阱,InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点,电子能带结构,光学性质,载流 子跃迁

# Abstract

As powerful spectroscopy techniques, photoluminescence (PL) and photoreflectance (PR) are both nondestructive, convenient and of high sensitivity, and have been widely used in the electronic structure and optical properties studies of semiconductors. Benefited from the advantage of Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, the recent FTIR spectrometer-based infrared modulation PL and/or PR methods successfully eliminate the background thermal emission disturbance, significantly enhance the signal intensity, and promote the detectable spectral wavelength up to 20  $\mu$ m.

Besides  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  (MCT), antimonide is another important narrow-gap material because of its advantages of easy growth, low impurity density and high uniform. Meanwhile, as a wide-concerned material, dilute-bismuth (Bi) semiconductor manifests the behavior of large bandgap narrowing, low bandgap-temperature sensitivity and low influence on electron, which make it promising for infrared applications. However, the electronic structures and optical properties of actual material are usually affected by the impurities/defects and low-dimensional interface quality. Therefore, to improve/optimize the devices properties, the relations of the electronic structure and material condition for antimonide and dilute-Bi semiconductors are investigated in this thesis.

The FTIR-based infrared modulation PL and PR methods are used to study the electronic structure and carrier transitions behavior of InSb epitaxial layer, InAs/GaSb superlattice, InGaSb/InAs/AlSb quantum wells (QWs) and dilute Bi semiconductors. In addition, the investigations of InPBi and GaAs(Sb)/InAs quantum antidots (QADs) are also carried out. The main research is listed as following:

(i) We use infrared PL and/or PR to study the electronic structure and carrier nature of InSb epitaxial layer, InAs/GaSb superlattice with InSb-like interfaces and In-GaSb/InAs/AlSb QWs with InSb- and GaAs-like interfaces. The positions of near bandedge binding and resonant levels in InSb epitaxial layer are conformed by temperaturedependent PR. Then we use temperature- and excitation-dependent PL to investigate the post-growth annealing temperature effect on InAs/GaSb superlattice with InSb-like interfaces. The phenomenological model of temperature-induced interface atom interdiffusion is built to understand the relationship of the interface unsharpness and the carrier nonradiative recombination. What's more, the carriers transitions behaviors in InGaSb/InAs/AlSb QWs with InSb- and GaAs-like interfaces are studied by magnetoPL. The results indicate that the delocalized PL from the QWs with InSb-like interfaces manifest the type-I and type-II transitions simultaneously because of the InSb-like interface band alignment.

(ii) The effects on interface structure, electronic levels and Auger recombination due to Bi incorporation in GaSb(Bi)/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb single QWs are investigated by infrared modulation spectroscopy. The terrace-like interface structures are introduced in GaSbBi QW grown at either 360 or 380 °C. Bi induces the crystal disorder in 360 °C grown sample and the isoelectric Bi incorporation is negligible; while Bi are incorporated into V site in 380 °C grown sample and it leads to the bandgap narrowing. The variation of the exciton nature in dilute-Bi QWs results from the Bi incorporation and crystal disorder. Meanwhile, PR result shows that both conduction band minimum (CBM) downshift and valence band maximum (VBM) upshift contribute to the Bi-induced bandgap reduction in GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. The CBM downshift is  $(29\pm6)\%$  for the bandgap narrowing, which indicates that while the valence band anticrossing (BAC) is dominant for the GaSbBi bandgap reduction, the CBM downshift should not be overlooked. Moreover, the Auger recombination suppression due to Bi incorporation in GaSbBi QW is also examined by the temperature- and excitation-dependent PL.

(iii) We undertake the infrared PL investigation of  $InP_{1-x}Bi_x$  and GaAs(Sb)/InAs QADs. We observed the below-gap PL features in the range of 0.5–1.2 eV in InPBi. The energies of those PL features are insensitive to the Bi content and temperature. By the preliminary analysis, the PL features in InPBi may come from the transitions from the P antisite (P<sub>In</sub>) donor levels to the Bi cluster levels with different configurations. Also, the PL feature may be related to the Bi<sup>3+</sup> occupation in III site, which needs further investigation. Meanwhile, Si-doped GaAs(Sb)/InAs QADs show a PL feature at about 0.45 eV, whose evolution against temperature indicates that it may comes from the compressive InAs bandgap transition. The electron injection in InAs due to the Si-doping enhances that PL feature and it becomes observable in PL spectra.

#### **Keywords:**

Infrared modulation spectroscopy, photoluminescence, photoreflectance, III-V group antimonide, GaSb(Bi) single quantum well, InPBi and GaAs(Sb)/InAs quantum antidots, electronic structure, optical properties, carriers transitions

目	录

致	谢 • • • •		i
摘	要		iii
Abs	stract · · ·		v
第-	一章 绪论		1
	§1.1 红夕	<b>卜光电应用与窄禁带半导体</b> • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	1
	<b>§1.2</b> 窄枩	* 带 III-V 族 Sb 化物的工程价值 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
	§1.3 稀 I	Bi半导体的发展现状 ·····	5
	§1.4 红夕	ト光致发光 (PL) 和光调制反射 (PR) 光谱基本背景 ・・・・・	7
	§1.5 本i	论文的主要研究内容 •••••	10
第二	二章 半导	体光谱学相关理论基础 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	13
	§2.1 半長	异体的光学跃迁 •••••	13
	2.1.1	量子力学描述	13
	2.1.2	带间跃迁 PL 线型	14
	2.1.3	PL 的洛伦兹-高斯线型	16
	2.1.4	<b>PR</b> 调制机制	18
	2.1.5	PR 的洛伦兹导数线型	19
	§2.2 低约	崔半导体能带结构 •••••	21
	2.2.1	I 类和 II 类能带结构	21
	2.2.2	带阶的模型-固体理论	22
	2.2.3	能带的包络函数近似和 k·p 近似	23
	<b>§2.3</b> 本章	章小结 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	26
第三	三章 红外	调制光谱技术原理和方法 ••••••••••••••••	27
	§3.1 傅ゴ	立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	27
	3.1.1	构造与工作原理	27
	3.1.2	性能优势	28

	<b>§</b> 3.2	基干	FTIR 光谱仪的红外 PL 和 PR 光谱方法 ·····	29
	3	.2.1	FTIR-PL 方法	29
	3	.2.2	FTIR-PR 方法	31
	§3.3	变条	件光谱测试 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	33
	§3.4	本章	小结・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	34
第四	山草 義	红外训	周制光谱研究 III-V 族窄禁带锑化物电子结构和界面特性	35
	§4.1	变温	红外 PR 研究 InSb 薄膜带边电子结构 ·····	36
	4	.1.1	PR 光谱信号真实性检验	37
	4	.1.2	PR 光谱特征能量温度演化	38
	4	.1.3	近带边束缚能级和共振能级	41
	§4.2	PL 5	分析类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格退火温度效应 · · · · ·	43
	4	.2.1	· ···································	45
	4	.2.2	超晶格界面原子交换模型	48
	§4.3	磁光	;-PL 研究不同界面类型 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱 ·····	52
	4	.3.1	样品描述和实验细节	53
	4	.3.2	局域态的磁光-PL 演化特性	54
	4	.3.3	非局域态磁光-PL 演化特性	58
	4	.3.4	界面类型与磁光-PL 演化现象的解释	59
	§4.4	本章	小结 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	63
第王	1章 纟	红外训	問制光谱研究 GaSb(Bi) 量子阱铋掺入效应 • • • • • • • • •	65
	§5.1	PL 硕	开究 GaSb(Bi) 量子阱生长温度效应 ・・・・・・・・・・・	66
	5	.1.1	量子阱组分和界面的 PL 研究条件	66
	5	.1.2	含 Bi 量子阱 PL 能量反常蓝移	67
	5	.1.3	磁光-PL 线型劈裂和准二维退磁移动	69
	5	.1.4	稀 Bi 量子阱唯像模型	73
	§5.2	PR 積	研究 GaSbBi 单量子阱的 Bi 致电子能级移动 ·····	75
	5	.2.1	GaSb(Bi) 单量子阱 PR 光谱拟合分析	76
	5	.2.2	GaSb(Bi) 量子阱模型-固体理论与实验结果对比	78
	5	.2.3	GaSb(Bi) 量子阱带边移动	80
	§5.3	Bi 打	印制 GaSb(Bi) 量子阱俄歇复合 ·········	82
	5	.3.1	量子阱 PL 强度的温度猝灭	82
	5	.3.2	PL 积分强度随激发功率演化	84

<b>§5.4</b> 本章小结 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	85
第六章 GaAs(Sb)/InAs 反量子点和 InPBi 的红外 PL 光谱初探 · · · · ·	87
§6.1 InPBi 的红外 PL 光谱探索 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	87
6.1.1 Bi 组分依赖的 PL 光谱	87
6.1.2 InP <sub>0.9887</sub> Bi <sub>0.0113</sub> 变温 PL 光谱	90
6.1.3 PL 特征的可能来源	91
§6.2 GaAs(Sb)/InAs 反量子点红外 PL 光谱探索 · · · · · · · · · · ·	92
6.2.1 样品生长和结构描述	92
6.2.2 Si 掺杂样品的变温 PL 光谱	93
6.2.3 特征 HEF 的可能来源	96
§6.3 本章小结 ·····	99
第七章 总结和展望 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	101
§7.1 总结 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	101
§7.2 展望······	102
参考文献	103
作者简介及在学期间取得成果	115

# 第一章 绪论

1800年前后,威廉•赫胥尔 (William Herschel) 在利用三棱镜研究太阳光不 同颜色部分的热效应时,发现红光外侧不可见区域的加热效应最为明显,由此 发现了我们现在所称的红外光。时至今日,红外相关物理与技术已成为经久不 衰国际热点和信息科学技术发展的重要组成部分,在通讯、航天、环境等领域 得到广泛应用,使人类生活逐步由电子时代走进光子时代。除了与微电子学、 光电子学等学科关系密切外,现代红外物理与技术的发展还与半导体物理紧密 相关。当前关于红外物理的研究主要表现在红外辐射在物质中的激发、传输、 探测、以及物质固有特性的红外技术研究等方面。其中,窄禁带半导体作为红 外光电技术的主要材料载体,对其电子能带结构的研究对于基础物理科学的推 进和红外光电器件的设计与制造都具有重要的意义。因此,当前国际众多研究 组纷纷致力于窄禁带半导体电子能带的研究,并取得了许多重要成果和进展。

## 1.1 红外光电应用与窄禁带半导体

红外光本质上是一种电磁辐射,其波长被定义为~0.8-2000 μm,介于可 见光与微波之间。图 1.1 (a)显示了电磁波的波谱分布。相比于可见光,红外 射线在电磁波谱中占有很大的比重。其中红外射线又可根据其波长具体地 细分为三个波段,分别为:近红外 (near infrared, NIR),波长范围为 0.8-2.5 μm:中红外 (middle infrared, MIR),波长范围为 2.5-25 μm;以及远红外 (far infrared, FIR),波长范围为 25-2000 μm。由于 (i)大气的三个透明窗口分别 为 1-3 μm, 3-5 μm 和 8-14 μm, (ii)人类活动相关的温度主要为100-3000 K, 其所对应的红外辐射峰值波长约处于 1-30 μm,因此当前人们所感兴趣的红 外技术主要集中在 NIR 和 MIR 波段。图 1.1 (b)-(d)分别显示了 NIR 和 MIR 红 外辐射在人类日常生活、军事和科学研究方面的应用示例。家庭常见的无线 遥控技术通常采用 0.8-1.5 μm 波长范围的 NIR 作为信息传输载体 [图 1.1 (b)]; 而军事夜视装备通常覆盖 7-14 μm 波长范围的 MIR 波段,因为机车发动机 和人体自身辐射的红外射线主要位于这个波段 [图 1.1 (c)]。图 1.1 (d)显示的则 是美国国家航空航天局红外巡天探测卫星所观测到的参宿七(猎户座 β)附 近 3.4、4.6、12 和 22 μm 波长红外假彩色图,是重要的天文学和宇宙学资料。

为进一步推动红外技术的发展,除了需要相关微电子技术的不断进步,还 需深入关于红外光电器件材料的认识,以期能够进一步提高和优化相关材料器 件的性能。其中窄禁带半导体由于截止波长处于红外波段且具有载流子迁移率

1



图 1.1 (a) 电磁波谱各部分范围以及可见和红外光的波长/能量范围; (b)-(d) 为 红外光电技术在人类日常生活、军事和科学研究领域的应用示例,分别为家庭 无线遥控 (b),军用夜视 (c) 和天文宇宙研究 (d)。

高、寿命长的特点,能够高效地吸收、释放或者转化红外辐射,因而是优秀的 红外光电信息功能材料<sup>[1]</sup>。上世纪五、六十年代涉及红外光电应用的窄禁带半 导体主要包括 PbS, InSb 和 Ge:Hg 等,但是这些材料的红外功能效率较低、相 关器件工作条件要求严苛,而且这些材料的禁带宽度和截止波长难以根据具体 情况实现人为调控,所以其应用受到限制。此后人们发现由 HgTe 和 CdTe 固溶 而成的 Hg1-xCdxTe (MCT)具有组分连续可调,禁带宽度在 -0.3-1.6 eV 内任意 变化的特点,预期相应光电器件响应波段可以覆盖整个红外波段,具有工作温 度高、红外光电效率高的优势。因此 MCT 成为红外光电器件,尤其是红外探测 器件的重要材料。目前,MCT 已被成功应用于单元、线列和焦平面红外探测器 的研制,其中截止波长 20 μm 的单元 MCT 探测器已成为市场上主流的中红外探 测器件,而且早在几年前就有 1024×1024 的大规模 MCT 焦平面面阵问世,在 国计民生相关领域发挥着重要作用。

但是由于 MCT 中阴、阳离子之间的键能较小导致原子迁移的激活能较低, 在生长过程中容易产生缺陷和位错<sup>[2]</sup>。其中的 Hg 空位和 Te 反位在禁带中分别 产生一系列的受主和施主能级<sup>[3,4]</sup>,从而影响 MCT 的电子能带结构和载流子输 运特性,降低红外探测器件的光电性能。另一方面,MCT 的组分和缺陷分布具 有很大的空间非均匀性<sup>[5-7]</sup>,使得半导体的大面积生长条件通常非常苛刻,限制 了 MCT 在大面积焦平面面阵方面的应用。

为此,人们迫切需要寻找能够代替 MCT 的新一代窄禁带红外功能材料。随着半导体生长技术和能带工程的发展,最近人们设计并制备了更多的红外功能材料,其中 III-V 族 II 类能带 Sb 化物和稀 Bi 半导体被认为有望能够克服 MCT 的劣势,具有成为新一代红外功能材料的潜力。

# 1.2 窄禁带 III-V 族 Sb 化物的工程价值

相对于 MCT, III-V 族 Sb 化物在工程上具有易生长、缺陷密度低、大面积 均匀性好等优点。早在 MCT 之前,作为窄禁带 Sb 化物代表的 InSb 就已被应 用于红外探测器的制造中<sup>[1]</sup>。InSb 是禁带宽度最小的二元 Sb 化物,其长波截止 波长约为 5 μm,能够覆盖整个中波长红外波段,而且其具有电子有效质量小、 迁移率高等特点,所以在 1–5 μm 的探测波段具有重要的地位。为延展 InSb 的 长波截止波长,人们利用氮 (N)、铋 (Bi) 等原子掺杂对 InSb 进行电子能带调 控<sup>[8,9]</sup>,但是其禁带宽度的收缩非常有限,而且通常掺杂导致晶格质量下降,使 其相关器件的高温工作性能降低。因此,目前 InSb 在波长 5 μm 以上的中红外 波段尚无法与 MCT 进行竞争。



图 1.2 InAs/GaSb 超晶格的坐标空间 (a) 和动量空间 (b) 能带示意图<sup>[10]</sup>。

为将 III-V 族 Sb 化物的优势拓展至更长的波段,人们采用多层复合半导体 实现 Sb 化物的等效禁带宽度人为调控。其中较为典型的代表为 InAs/GaSb 超 晶格。InAs/GaSb 超晶格电子能带结构如图1.2 所示<sup>[10]</sup>。InAs 的导带底低 于 GaSb 的价带顶,因此 InAs 的导带作为电子的基态而 GaSb 的价带作为空 穴的基态,电子和空穴分别分布于不同的坐标空间,但是动量空间上超晶格仍 保持直接电子能带结构,这便使得超晶格仍保持较高的光电效率。由于这种电 子能带结构,当 InAs 和 GaSb 的厚度都很大时,InAs/GaSb 超晶格表现为零或 负等效禁带宽度的半金属<sup>[11]</sup>;当 InAs 和 GaSb 的厚度逐渐降低时,载流子受到 生长方向的空间量子局域,第一电子和第一空穴能级分别上升和下降,从而产 生能量间距形成具有禁带宽度的半导体材料。可见, InAs/GaSb 超晶格的等效 禁带宽度主要通过 InAs 和/或 GaSb 的层厚控制。图1.3显示了超晶格等效禁带 宽度与 InAs 和/或 GaSb 厚度的关系<sup>[12]</sup>。相对于 MCT, InAs/GaSb 超晶格具有如 下优点: (i) 外延生长的 III-V 族半导体易于掺杂,大面积均匀性好,有利于大 尺寸焦平面列阵的实现<sup>[13]</sup>,(ii) 能带结构易于剪裁,可较为准确实现长波和甚 长波红外的光探测<sup>[14]</sup>,(iii) 有效抑制俄歇复合,有助于长波红外光电器件的实 现<sup>[15]</sup>,(iv) 载流子有效质量大,同时具有与 MCT 相似的吸收系数,这使得高量 子效率和低暗电流成为可能<sup>[16]</sup>,因此 InAs/GaSb 超晶格是目前唯一理论上性能 超过 MCT,被认为是下一代红外光电器件的重要功能材料,尤其是在长波长的 红外波段具有广阔的应用前景和市场潜力。



图 1.3 赝势法计算所得 GaSb 衬底上短周期 InAs/GaSb 超晶格的等效带隙宽度 与 InAs 和/或 GaSb 层厚的关系<sup>[12]</sup>。

目前国内外已有许多研究组在 InAs/GaSb 超晶格材料生长、器件制造、 工作波段/温度、量子效率等方面取得重要进展。例如:国际上,Wei 等 基于 InAs/GaSb 超晶格实现了截止波长超过 25 µm、工作温度 65 K 光伏型 探测器<sup>[17]</sup>;Li 等成功制备 250 K、截止波长分别为 3.9 和 5.2 µm 的 pin 红 外探测器<sup>[18]</sup>;Myers 等发现 nBn 结构较 pin 结构探测器具有更好的高温性 能<sup>[19]</sup>;Manurkar 等实现了长波红外 1k×1k 大尺寸 InAs/GaSb 超晶格焦平面列 阵,量子效率高达 78%<sup>[20]</sup>;在国内,中国科学院半导体研究所、上海技术物理 研究所等单位也开展了 InAs/GaSb 超晶格的材料器件研究并取得了一系列的进 展<sup>[21,22]</sup>。

受到 InAs/GaSb 电子能带结构的启发,更多的 III-V 族 Sb 化物结构得到 开发并应用于更为广泛的领域。由于 Sb 化物的低缺陷密度,高辐射发光复

4

合速率的特点,其被寄望于显著提升红外发光器件(如红外激光器等)的光电性能。其中 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱被设计应用于 3-5 μm 的高功率红外激 光器<sup>[23]</sup>。该量子阱电子能带结构特点与 InAs/GaSb 超晶格类似,主要通过调 整 InAs 和/或 InGaSb 的厚度实现材料等效禁带宽度的调节。量子阱电子和空穴的坐标空间分离特点有利于俄歇复合的抑制<sup>[15]</sup>,有助低阈值电流和高特征工作 温度激光器的实现。另外,AlSb 具有很大的禁带宽度,作为势垒将载流子局域 在 InAs 和 InGaSb 区域内,从而进一步提高电子-空穴辐射复合的发光效率,有 助于提高激光器的输出功率。

相比材料器件方面的发展,目前关于 InAs/GaSb 超晶格和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱电子能带结构和载流子特性的理解仍相当有限。InAs/GaSb 超晶格 和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的 InAs 和 Ga(In)Sb 之间的界面有可能形成类 InSb 或 者类 GaAs 的界面结构<sup>[24]</sup>,而且界面结构同材料体系的应变、层厚涨落、载 流子散射和非辐射复合缺陷等特性以及材料的电子能带图像和相关器件光电 性能之间均具有非常紧密的联系,所以当前国内外对这两种材料电子能带图 像的共同关注焦点主要表现在:界面的电子能级分布和界面对材料体系电子 能带图像和载流子行为的影响。目前,关于 Sb 化物界面的研究已有初步的进 展。Lau 和 Flatte 根据理论计算提出界面成键类型严重影响超晶格的光吸收率的 观点<sup>[25]</sup>,并认为界面结构是限制材料性能到达理论极限的重要因素; Zunger 等 分别就 InAs/GaSb 超晶格的界面原子互扩散、原子分凝、界面类型和界面厚度 等因素与超晶格电子能带图像的关系进行第一性原理的研究[12,26,27],结果表 明 InAs/GaSb 超晶格电子能带的任意剪裁和光电性能的突破发展主要取决于界 面的合理设计和质量优化; Haugan 等通过对 InAs/GaSb 超晶格的界面优化,发 现对称类 InSb 界面有利于改善了红外探测器件的光电性能<sup>[28]</sup>;但是 Kaspi 等工 作却显示类 InSb 和类 GaAs 共存的不对称界面结构的器件性能更优<sup>[29]</sup>。

这些研究进展一方面表明 InAs/GaSb 超晶格和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱界 面结构的优化有助于材料器件光电性能的提高;另一方面也说明目前关于界面 对电子能带图像和光电性能的影响仍亟待进一步的研究,尤其是需要考虑实际 材料中可能存在的界面原子互扩散、粗糙度和界面类型对电子能带结构和载流 子特性的影响。所以开展 InAs/GaSb 超晶格和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱界面相 关的能带结构和载流子特性研究,对材料物理和器件应用都有重要意义。

## 1.3 稀 Bi 半导体的发展现状

Bi 是具有最大原子序数的 V 族原子,与其他 V 族原子的电负性差异很大。 已有文献报道在 III-V 族半导体中掺入很小组分的 Bi 原子,基质半导体的禁带 宽度便出现显著的收缩<sup>[30]</sup>,这就为 III-V 族半导体的红外领域应用和电子能带

5

结构的人为调控提供了一种新的选择。另外也有文献报道 Bi 导致基质半导体自 旋轨道分裂能 (spin-orbit splitting, SO) 明显增大<sup>[31]</sup>,这表明稀 Bi 半导体具有应 用于自旋电子器件的潜力。表 1.1 根据文献报道统计出了几种三元 III-V 族半导 体禁带宽度的组分收缩率<sup>[9,32,33]</sup>。与 Sb 化物和 In 化物的禁带宽度收缩率相比, 稀 Bi 半导体的禁带收缩明显更大。根据 Alberi 等的工作<sup>[34]</sup>,图 1.4 显示了 Bi 能 级与常见几种 III-V 族二元半导体的价带顶/导带底的能级位置。由图可见,除 了在 GaP 中形成价带项附近的局域能级外,Bi 能级均位于其他的半导体的价带 顶之下,形成价带中的共振能级。根据价带的带交叉 (band anticrossing, BAC) 模 型,Bi 能级通过与基质半导体的量子效应迫使基质价带顶上升从而降低半导体 的带隙宽度<sup>[34]</sup>。其类似于稀 N 半导体 N 能级迫使半导体导带下降的效应<sup>[35]</sup>,但 所不同的是稀 Bi 半导体的 Bi 能级主要作用于价带,似乎导带相关电子性能几 乎不受 Bi 原子掺杂的影响,这有利于基质半导体电子性能保持稳定。

	- 《
Semiconductor	Bandgap reduction rate (meV/%)
$GaAs_{1-x}Bi_x$	83 (300 K), 88 (300 K)
$InAs_{1-x}Bi_x$	20 (77 K)
$GaSb_{1-x}Bi_x$	21 (3.8 K), 32 (77 K), 36 (300 K), 100 (4 K)
$InSb_{1-x}Bi_x$	19 (77 K), 23 (77 K)
$In_xGa_{1-x}As$	15 (300 K)
$In_xGa_{1-x}Sb$	10 (300 K)
$GaAs_{1-x}Sb_x$	19 (300 K)
$InAs_{1-x}Sb_x$	9 (300 K)

表 1.1 几种 III-V 族三元半导体的禁带宽度收缩率<sup>[9,32,33]</sup>。

GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 是目前研究较为系统的稀 Bi 半导体,其禁带宽度收缩率为 83-88 meV/%Bi(见表1.1)。另外,Bi 的掺入显著降低禁带宽度的温度敏感性<sup>[36]</sup>,使得基于 GaAsBi 的光电器件能够适用于很大的温度范围。有实验发现 GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的 SO 能量随着 Bi 组分的增加而明显增大<sup>[31]</sup>,这有利于自旋电子器件的应用,也有助于抑制与 SO 子带到价带顶跃迁相关的俄歇 (Auger) 复合效应,有望提高发光器件的输出通量和特征温度。

但是,目前仍存在很多机理和应用相关的问题亟待解决。其中:

(i) 稀 Bi 半导体的电子能带图像亟需得到深入的认识。当前一个颇受关注 的问题是: Bi 掺入是否影响基质半导体的导带。在 BAC 模型中,稀 Bi 半导 体禁带宽度的收缩主要来自于 Bi 能级对价带顶的排斥作用,基质半导体的 导带几乎不受 Bi 掺杂的影响<sup>[34]</sup>。同时 Cooke 等利用时间分辨太赫兹光谱实验 说明稀 Bi 半导体的 Bi 能级对导带底的影响可以忽略<sup>[37]</sup>。但是 Pettinari 等通 过激子折合质量的变化指出 Bi 能级与导带的杂化效应使得导带发生改变<sup>[38]</sup>。 而 Usman 等通过对 GaAsBi 的紧束缚计算进一步提出, Bi 组分较低时导带底下



图 1.4 Bi 能级与几种常见 III-V 族二元半导体的价带顶/导带底的能级位置。

降率约为价带顶上升率的一半,而组分较大时导带底和价带顶随组分的变化率 几乎相等<sup>[39]</sup>。稀 Bi 半导体的导带底与 Bi 掺杂的关系仍需得到进一步的澄清。

(ii) 相比于 As 化物稀 Bi 半导体的研究,关于其他 III-V 族稀 Bi 半导体的报 道相对较少。由于 Sb 化物在窄禁带半导体中的优势,其稀 Bi 半导体在最近几 年逐渐得到重视。而 GaSbBi 作为 Sb 化物稀 Bi 半导体的代表,在工程上具有 很大的应用意义<sup>[40]</sup>,主要体现在:(1) GaSb 是重要的红外衬底材料,GaSbBi 与 其具有较小的晶格失配,因此有望获得大厚度的高质量外延稀 Bi 半导体;(2) 目前实现 3 μm 发光的常用材料为 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb,但与其相比,GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的禁带 宽度收缩率要大得多,这就意味着 GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 只需较小的掺杂组分便可实现 3 μm 的辐射;(3) GaSb 的禁带宽度和 SO 能量分别约为 0.81 eV和 0.76 eV,所以 只需很小的 Bi 组分便可使得 GaSbBi 的 SO 能量大于禁带宽度,易于实现俄歇 复合的抑制;(4) GaSb 量子阱的空穴热逃逸是限制器件高温光电性能的重要 原因,Bi 掺杂提高 GaSb 的价带顶位置使得 GaSb 量子阱的价带带阶增加,从 而提高器件的光电性能。由此可见,研究 GaSbBi 的低维量子结构不仅有助对 稀 Bi 半导体的深入理解,而且有利于推进相关器件的工程应用。

### 1.4 红外光致发光 (PL) 和光调制反射 (PR) 光谱基本背景

光谱技术是研究半导体电子能带结构和光学性质的直接有效手段,其中的 光致发光 (Photoluminescence, PL) 和光调制反射 (Photoreflectance, PR) 光谱由于 具有无损、高灵敏的优点而在半导体中得到广泛应用。

### 光致发光光谱

半导体 PL 光谱是半导体中光注入非平衡载流子辐射复合所释放光子的能量 分布。PL 过程主要包括三个阶段<sup>[41]</sup>:(i) 当半导体表面受到光辐照时,半导体 内部的价带电子以一定的速率吸收能量大于禁带宽度的光子,被激发至导带, 从而分别在导带和价带中产生非平衡载流子;(ii) 光激发的非平衡载流子在导带 和/或价带中扩散,并同时以热辐射的形式弛豫到导带底/价带顶附近较低能量的 能态上,这一阶段通常只有皮秒至纳秒的时间尺度;(iii) 弛豫之后的电子和空穴 以释放光子的形式进行辐射复合,从而使光激发至导带的电子重新回归价带, 完成 PL 过程。值得一提的是,由于 PL 过程包含着载流子弛豫的阶段,在低温 下 PL 光谱通常优先体现最低激发态或者最短辐射复合寿命能态的跃迁<sup>[42]</sup>,所 以 PL 光谱通常用于研究半导体禁带宽度和禁带中杂质/缺陷电子能级性质。



图 1.5 PL 过程中光激发载流子的几种跃迁和转移的过程<sup>[43]</sup>。

图 1.5 显示了 PL 过程中光激发载流子的常见跃迁和转移过程<sup>[43]</sup>。价带中的 电子被光激发至导带 (a),在价带中产生对应的空穴,导带底的电子将会与价带 顶的空穴进行复合 (b),释放出能量等于禁带宽度的光子。半导体通常具有带边 附近的施主和/或受主缺陷能级和禁带中间的深能级陷阱。在一定外界条件的作 用下,施主能级和导带底之间、受主能级和价带顶之间通常以释放/吸收声子的 形式分别发生电子、空穴的转移,分别对应过程 e、f 和 d、i。由于带边能级载 流子的转移,施主能级和受主能级分别存在电子和空穴,所以导带底到受主能 级 (c)、施主能级到价带顶 (h) 和施主能级到受主能级 (g) 的载流子跃迁也相应发 生。另一方面,禁带中有可能存在电子陷阱,在一定的条件俘获或者释放导带 中的电子,分别对应过程 j 和 k。光激发载流子的跃迁和/或转移通常依赖于特 定的外界条件,而且其相关信息将反映到 PL 光谱的能量、宽度、积分强度和线 型的演变当中,因此变条件 PL 光谱特性的演化研究有助于深入理解半导体的电 子能带图像和缺陷能级性质。

PL 技术已在紫外至近红外波段得到广泛的应用。然而由于环境中在 5 μm 以长的中红外波段存在远强于半导体 PL 信号的室温背景辐射干扰, PL 技 术在中红外波段的应用长期受到很大限制。为消除环境背景辐射的影响,上世 纪八、九十年代发展了基于连续扫描傅立叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪的双调制 PL 技术<sup>[44,45]</sup>并在近年得到进一步发展<sup>[46,47]</sup>。但是受机 理局限,光谱分辨率和信噪比都难以提高。我们实验室最近发展了基于步进扫 描 FTIR 光谱仪的红外调制 PL 光谱方法<sup>[5,48,49]</sup>,建成了宽波段红外 PL 光谱实验 系统<sup>1</sup>,不仅光谱的信噪比和分辨率得到了明显的提高,还拓展了光谱测试的波 段范围,从而为相关窄禁带半导体的电子能带图像研究奠定了坚实技术基础。

#### 光调制反射光谱

调制反射光谱的原理是通过改变某种外界条件使得所测样品的光响应函数 发生微小变化,从而获得样品反射谱对该外界条件的物理微分的信息。图1.6 显 示了室温下 GaAs 的常规反射谱和电场调制反射谱的对比<sup>[50]</sup>。可以看出,常规 反射谱对样品内部光学跃迁的敏感度很低,其所包含的光学跃迁主要表现为一 些很宽的光谱特征,能量位置难以精确确定;而调制反射谱消除了人们通常不 感兴趣的反射谱背底,凸显光学跃迁对应的一系列尖锐微分线型特征,使得跃 迁能量的确定精度得以显著提高。作为一种典型的调制反射,PR 光谱以外加周 期性激光辐照作为待测样品的调制条件对介电函数进行微扰,从而获得样品反 射对调制激光的导数谱。因为 PR 技术无须在样品上制作电极且不存在对样品的 物理伤害,所以在半导体薄膜/微结构、表面/界面和器件的光电性质的研究中得 到广泛的应用<sup>[41,50]</sup>。更为值得一提的是,由于 PR 过程不存在类似于 PL 过程载 流子弛豫阶段,不仅能够表征半导体禁带附近的电子跃迁,而且能够有效响应 禁带宽度以上很大能量范围内的电子跃迁信息,因此通常能够获得更为丰富和 详细的电子能带图像。

常规的 PR 光谱技术通常基于色散型单色仪,容易受到调制激光散射光和调制激光导致的样品 PL 信号的干扰<sup>[50]</sup>。又由于受到单色仪红外光分光效率的限制,常规 PR 无法应用于波长 5 μm 以长的红外波段。相对于 PL 技术在红外波

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> "变条件集成红外调制光致发光谱实验系统",国家自然科学基金科学仪器基础研究专款项目(邵军,2010-2012)。



图 1.6 室温下 GaAs 的常规反射谱和电场调制反射谱的对比<sup>[50]</sup>。

段方向的拓展, 红外 PR 技术的发展要迟缓的多。直至 2005 年 Hosea 等才在连续扫描 FTIR 光谱仪的基础上获得初步的演示<sup>[51]</sup>, 但是所获得的 PR 光谱在分辨 率和信噪比上都无法达到定量分析的实用要求。我们实验室在前期基于步进扫 描 FTIR 光谱仪红外PL光谱方法研究取得重要突破基础上,提出并发展了基于 步进扫描 FTIR 光谱仪的 PR 光谱方法<sup>[49,52]</sup>,显著改善信噪比和分辨率<sup>[53,54]</sup>,取 得长达 20 μm 红外波段的有效突破<sup>[55]</sup>,建成相应实验系统<sup>2</sup>,为本工作的相关研 究提供了强有力的实验手段。

## 1.5 本论文的主要研究内容

本论文主要采用基于 FTIR 光谱仪的红外调制 PL 和 PR 光谱方法研究窄禁 带 Sb 化物和稀 Bi 半导体的电子能带结构。具体内容和结构安排如下:

第二章扼要回顾与本工作有关的半导体光谱学理论,包括半导体电子跃 迁的量子力学理论描述、PL/PR 光谱线型表达以及相关的能带结构理论计算方 法。

第三章在简介 FTIR 光谱仪的构造、工作原理以及相对于色散型光谱仪优势 基础上,重点描述基于步进扫描 FTIR 光谱仪的红外 PL 和 PR 光谱的技术原理 和方法,并简述本工作所涉及的变条件实验细节。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> "红外-太赫兹宽波段调制反射光谱实验系统",中国科学院重大科研装备研制项目(邵 军,2007-2009)。

第四章针对 III-V 族窄禁带 Sb 化物的电子能带结构和界面特性,开展红外 调制光谱研究。利用变温 PR 获得 InSb 薄膜的近带边共振态能级图像,发现共 振态能级可能与 InSb 薄膜的非故意掺杂缺陷有关;基于变温度/变激发 PL 研 究类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的退火温度效应,建立生长温度导致界面原子 交换的唯像模型,阐述非辐射复合的内在机制;通过磁光-PL 光谱分析不同界 面类型 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的载流子跃迁行为,发现类 InSb 界面量子阱具 有 II 类跃迁和 I 类跃迁共存的特性。

第五章针对 GaSb(Bi) 量子阱 Bi 掺杂所导致的界面、电子能级和光学特性的 变化开展红外调制光谱研究。建立 GaSbBi 量子阱生长温度与界面质量和等电 位 Bi 掺杂有效性的关系,通过 PL 特征的退磁移动发现量子阱的 Bi 致类台阶状 界面结构,并解释了该结构的来源;利用 PR 分析 GaSbBi 量子阱的等电位 Bi 致 电子能级移动图像,澄清 Bi 掺杂对 GaSb 导带底能量移动的影响;利用了变 温/变激发 PL 检验并证实 GaSb(Bi) 量子阱内 Bi 致俄歇复合抑制的效应的存在。

第六章针对当前热门的 InPBi 薄膜和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点,开展基于红外调制光谱优势方法的初步探索,获得了初步认识。

第七章对博士阶段的主要科研工作简要总结与展望。

11

# 第二章 半导体光谱学相关理论基础

半导体光谱学作为一门相对古老但却仍很有活力的学科,主要研究半导体与光之间的相互作用。在进入本实验工作之前,很有必要回顾与本工作有关的半导体光谱学的理论知识和基础模型。本章(i)从量子力学出发,在光学跃迁物理本质的基础上论述 PL、PR内在机理及线型特点;(ii)介绍与本工作有关的窄禁带半导体基本能带结构特点。

### 2.1 半导体的光学跃迁

#### 2.1.1 量子力学描述

半导体电子在外界电磁场的影响下,由一个能量状态转变为另一个能量状态的过程,称为光学跃迁。为针对性描述半导体中电子的光学跃迁特性,下面的论述将每个电子作为独立个体处理,即不考虑电子与电子之间的相互影响。

假设半导体中的电子在矢量势为*A*,标量势为φ的电磁场下发生跃迁,电 子的哈密顿量可以表达为<sup>[56,57]</sup>

$$H = \frac{1}{2m^*} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - e\phi , \qquad (2.1)$$

*m*<sup>\*</sup> 为电子的有效质量, *e* 为单位电荷。选择标量势  $\phi = 0$ ,同时对于电磁场,我 们已知, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ,取其一阶近似,则可得<sup>[56,57]</sup>

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m^*} + \frac{e\vec{A}\cdot\vec{P}}{m^*},$$
 (2.2)

在非强光激发半导体电子跃迁情况下,上式右边第二项可作为微扰哈密顿量项处理。另一方面,电磁场的矢量势 *A* 可以表达为<sup>[56]</sup>

$$\vec{A} = \vec{A_0} \exp[\pm i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})], \qquad (2.3)$$

其中, |*A*<sub>0</sub>| 表示电场振幅,其方向为偏振方向*ε*; ω, *K*, *r*分别表示电磁波频 率,波矢,传播方向; + 号表示光子的产生, – 号表示光子的湮灭。显然,这 是一个含时微扰。所以根据含时微扰哈密顿量的解的形式,单个电子从初始状态 *i* 跃迁至末转态 *f* 的跃迁速率可以表达为<sup>[57]</sup>

$$W_{i-f} \propto |\langle i|\vec{\epsilon} \cdot \vec{P} \exp[\pm i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})]|f\rangle|^2.$$
(2.4)

半导体光谱所表现出的跃迁通常是整个布里渊区的整体结果。因此对材料的整

个布里渊区进行积分,总的跃迁速率 WBZ 表达为[56,57]

$$W_{BZ} \propto \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} W_{i-f} \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - E],$$
 (2.5)

其中的 $\vec{k}$ 为晶格波失, $\delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - E]$ 表示光学跃迁过程中的能量守恒。定义联合态密度<sup>[56,57]</sup>

$$J_{v,c}(E) = \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - E].$$
(2.6)

对于布里渊区能带色散关系极值点附近的单个电子的跃迁速率,可以近似认为 不依赖于晶格波矢 *k*。所以,根据式(2.5),极值点附近的跃迁速率<sup>[57]</sup>

$$W_p \propto W_{i-f} \cdot J_{v,c} \,. \tag{2.7}$$

由于半导体光谱的响应强度正比于光学跃迁的跃迁速率,所以联合态密度 *J<sub>vc</sub>(E)* 对于光谱的线型具有重要的影响。在抛物线能带结构近似的前提下,图 2.1 显示了理想半导体的体材料、量子阱和量子点结构在等效禁带宽度附近直接跃迁的联合态密度的示例和表达式。



图 2.1 理想半导体体材料、量子阱和量子点等效禁带宽度附近的联合态密度的 示例和表达式。

### 2.1.2 带间跃迁 PL 线型

对于理想半导体,导带底和价带顶附近能量 E 与波矢  $\vec{k}$  之间的能带色散关系可近似用抛物线描述,称之为抛物带近似结构。在半导体的带间 PL 发光过程中,由于 PL 是电子由高能态跃迁到低能态的过程,因此其线型与导带电子-价带空穴的辐射复合速率和受激载流子数目成正比。根据式(2.7), PL 线型为<sup>[57]</sup>:

$$L(E) \propto W_{c-v} J_{v,c} n_c n_v , \qquad (2.8)$$

其中 W<sub>c-v</sub> 为电子的辐射复合速率, n<sub>c,v</sub> 为导带(价带)被电子(空穴)占据的 状态密度。抛物线能带近似条件下, n<sub>c,v</sub> 可表示为<sup>[57]</sup>

$$n_{c,v}(E) = \int \frac{2f_{c,v}(E_{c,v})}{(2\pi)^3} d\vec{k} \approx \frac{2}{(2\pi)^3} \int \exp(-\frac{\Delta E_{c,v} - E_{c,v}^F}{k_B T}) d\vec{k}, \qquad (2.9)$$

其中  $f_{c,v}(E_{c,v})$  为导带(价带)的电子(空穴)的费米分布函数, $\Delta E_{c,v}$  为导带 (价带)中某一位置与导带底(价带顶)的能量差距, $E_{c,v}^{F}$  为导带(价带)的准 费米能级。在导带底和价带顶附近的范围内,电子的跃迁速率可以近似认为不 变。因此,式(2.8)中的 PL 线型可表示为<sup>[57]</sup>

$$L(E) \propto (E - E_g)^{1/2} \exp(-\frac{E - E_g}{k_B T}),$$
 (2.10)

式中采用了体材料带间联合态密度  $J(E) \propto (E - E_g)^{1/2}$ 的结果。图 2.2 显示根据 式 (2.10) 模拟不同温度下的抛物线近似半导体的 PL 线型的结果,线型的高能带 尾随着温度的升高越发明显。实际半导体的 PL 光谱线型受到很多其他的因素 影响,但是在较高的温度,如近室温,PL 谱的高能部分也表现出明显的指数 带尾现象。所以,对于满足抛物带近似的半导体的高温 PL 光谱,其高能部分 可以使用式 (2.10) 进行拟合,从而获取带隙  $E_g$  和实际电子温度 T 等方面的参 数。图 2.2 的插图演示性地显示了 InAs 薄膜 290 K PL 光谱的高能带尾拟合。线 型拟合获得 InAs 的 290 K 带隙为 0.353 eV,与文献报道的结果 (0.356 eV) 很接 近<sup>[58]</sup>。同时获得温度参数 T = 285 K,这与实际温度 (290 K) 符合得很好。



图 2.2 根据式 (2.10) 模拟理想抛物线近似能带半导体的 PL 线型随温度的演变。线型强度已被归一化。插图为 InAs 薄膜 290 K PL 光谱的式 (2.10) 拟合。

### 2.1.3 PL 的洛伦兹-高斯线型

近室温半导体带间 PL 光谱的线型主要由联合态密度和载流子费米分布所 导致。在实际半导体中,不可避免地存在一些非完整结构,比如点缺陷。通常 这些点缺陷之间间距很大,其电子能态类似于分立能级。对于分立能级之间 的 PL 跃迁,由于联合态密度为δ函数(图2.1),理想情况下,分立能级之间 的 PL 光谱应当表现出很窄的光谱线。但是,由于实际材料中的存在电子与其他 因素的相互作用,光谱线通常表现一定的展宽。

考虑简单的两个分立能级之间的辐射复合跃迁模型<sup>1</sup>。假设两能级之间的辐射复合速率为W,初始时刻激发态能级的电子数为N<sub>0</sub>,根据速率方程,激发态能级的电子数的时间*t*的关系可描述为

$$N(t) = N_0 \exp(-Wt)$$
. (2.11)

由于 PL 强度正比于跃迁速率和受激电子数的乘积,所以, PL 强度 I(t) 表示为

$$I(t) = N(t)W = N_0 W \exp(-Wt) = N_0 W \exp(-t/\gamma), \qquad (2.12)$$

其中γ定义为1/W,表示激发态上电子的寿命。按照经典物理,光的强度实质 上为余弦振荡的电磁场强的平方,从电磁振荡角度,PL的场强 *E*(*t*)表示为

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \cdot e^{-t/2\gamma}, \qquad (2.13)$$

其中 ω<sub>0</sub> 表示 PL 的发光频率(对应发光能量)。由于静态 PL 光谱为频域的函数,因此对含时的式(2.13)进行傅立叶变换,转换为与频率 ω 相关的函数:

$$E(\omega) = \mathfrak{F}[E(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty E_0 e^{-t/2\gamma} dt$$
  
=  $\frac{E_0}{\sqrt{8\pi}} [\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + 1/2\gamma} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + 1/2\gamma}].$  (2.14)

对于可见和红外光,频率  $\omega_0$  通常在 100 THz 的量级 (对应  $10^2 - 10^3$  meV), 而 PL 的宽度一般在几十毫电子伏特,所以式(2.14)的最后一项完全可以忽略。因此,频域上 PL 的线型即可表达为

$$I(\omega) = E^{2}(\omega) = \frac{I_{0}}{(\omega - \omega_{0})^{2} + (1/2\gamma)^{2}}.$$
(2.15)

显然,式(2.15)的线型为洛伦兹 (Lorentzian)线型,其宽度为1/γ,即与激发态 上的电子寿命有关。影响激发态上电子寿命的因素很多。在半导体中,主要的 因素之一为电-声子相互作用。由于存在原子晶格的振动(声子),电子被声子

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>本小节以下 PL 线型内容基于中国科技大学课程"固体中的光跃迁"(2011年春)的讨论。

所散射从而改变电子的能量状态,降低激发态电子的寿命,造成 PL 线宽的展宽。由于同一类型的晶格振动对半导体中所有的分立能级的电子的影响都是相同的,所以声子造成的 PL 展宽表现为均匀展宽,同时也意味着均匀展宽与半导体的晶格温度密切相关。

另一方面,由于半导体中分立能级周围的环境并不完全一样,因此同一种 分立能级在不同的位置也会稍微有能量上的差异。通常的 PL 光谱反映的是很 多分立能级跃迁的总体现象,当这种由于环境造成的能量差异很小而难以分辨 时,PL 光谱表现出另一种展宽,即为非均匀展宽。显然,这种展宽依赖于半导 体内部的环境分布,而环境分布通常可以用正态分布给予描述。所以非均匀展 宽的 PL 光谱通常表现为高斯 (Gaussian) 线型:

$$I(\omega) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad (2.16)$$

其半高全宽 (full width at half maximum, FWHM) 表达为 FWHM =  $2\sigma \sqrt{2\ln 2}$ 。



图 2.3 4.2 K GaSb PL 光谱(实线)及其特征的洛伦兹-高斯混合线型拟合(点 划线)。

通常所获取得的半导体分立能级 PL 线型,既包含均匀展宽,也包括非均匀 展宽,其线型表现为洛伦兹线型和高斯线型的混合,或被称为 Voigt 线型。很多 实际半导体的 PL 光谱不是单一过程跃迁,其中可能包含分立能级之间、分立能 级与能带之间和能带和能带之间的跃迁。对于低温、低激发条件的 PL 光谱,载 流子费米分布的高能展宽很不明显,PL 特征通常表现为能带中最低能级之间的 跃迁。因此通常低温下的 PL 光谱特征均用洛伦兹-高斯混合线性拟合。图 2.3 为 液氦温度 4.2 K 下的 GaSb PL 光谱及其特征的洛伦兹-高斯混合线型拟合,峰值 能量在 0.811 eV 的最高能特征被认为是带-带跃迁相关的特征。

#### 2.1.4 PR 调制机制

PR 光谱反映的是在激光的微扰下的反射光谱的变化,如示意图 2.4 所示。 从半导体的复介电函数 ( $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ )角度,其可表达为<sup>[50]</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = a(\epsilon_r, \epsilon_i) \Delta \epsilon_r + b(\epsilon_r, \epsilon_i) \Delta \epsilon_i , \qquad (2.17)$$

其中 a, b 为 Seraphin 系数,  $\Delta \epsilon$  为半导体复介电函数在有激光和无激光条件下的差异。目前, PR 的内在调制机理仍是一个开放性的问题, 但主要存在以下两种主流的观点。



图 2.4 是否存在激光的反射谱及其差异量。

一种观点认为 PR 来自于内建电场的调制:调制光产生的自由载流子对半导体本身的表面内建电场的周期性改变导致反射谱发生变化<sup>[59]</sup>。该观点认为,由于表面态的存在,激光不存在时半导体表面和内部之间存在空间电荷区;当受到光子能量大于禁带的激光辐照时,半导体表面产生自由的光生载流子,在表面电场的作用下分别向体内部和表面迁移,从而改变表面电场的强度。相应地,半导体的反射谱也随着变化,其原理如图2.5 所示。

另一种观点认为 PR 来自于光生载流子浓度在带边临界点附近的变化而导致 的反射谱差异,即载流子调制<sup>[60]</sup>。该观点认为,价带中的电子被调制光泵浦至 导带,之后电子弛豫至临界点附近并占据该能态,从而部分地阻止了探测光所 导致的光学跃迁,因此导致了半导体的反射光谱变化。

最近,我们实验室在研究 MCT 的红外 PR 调制机制时发现<sup>[53]</sup>, MCT 的调制机理与样品中的德拜屏蔽长度相关。在德拜屏蔽长度的尺度内, PR 主要表现



图 2.5 半导体 PR 的电场调制机理的示意图。

为内建电场调制,而超过德拜屏蔽长度,则主要表现为载流子调制。其中德拜 屏蔽长度被定义为

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s k_B T}{N e^2}}, \qquad (2.18)$$

 $\epsilon_s$ 为样品的静态介电常数, $k_B$ 为波尔兹曼常数,N为非空间电荷区的载流子密度。实际所探测到的 PR 光谱通常为内建电场调制和载流子调制的共同效果。

### 2.1.5 PR 的洛伦兹导数线型

尽管 PR 光谱内在调制机制仍有待进一步澄清,但以内建电场调制的物理机制为基础,对 PR 的光谱线型进行分析讨论,仍具有很重要的指导意义。

对于 PR 光谱,通常光致内建电场较小。按照内建电场与 PR 特征的展宽参数 Γ 的关系, PR 光谱线型表现为两种情况。其中在低场情况下,光致内建电场 主要对能带结构进行微扰作用,此时 PR 光谱主要反映的是布里渊区光学临界点 之间的光学跃迁。在较高的电场下,激光产生的载流子导致的主要改变是半导 体本身的内建直流电场,因此,PR 光谱线型反映的是半导体内建电场的信息。 对于这两种情况,首先需要定义电光能量<sup>[50]</sup>

$$\hbar\Theta = \left(\frac{e^2\hbar^2 F^2}{2\mu_{\parallel}}\right)^{1/3}, \qquad (2.19)$$

其中 F 为内建电场强度, $\mu_{\parallel}$  为内建电场方向的折合质量。

当 |ħΘ| ≤ Γ,即低场条件时,半导体内部本身的内建电场很小,可忽略不 计,激光扰动下半导体复介电函数的变化量可表达为<sup>[50]</sup>

$$\Delta \epsilon = \frac{(\hbar \Theta)^3}{E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \epsilon (E - E_g, \Gamma)]. \qquad (2.20)$$

结合式(2.17)和式(2.20),并假设介电函数 $\epsilon(E)$ 具有洛伦兹线型,以半导体的带-带跃迁为例,单个 PR 特征的线型为<sup>[50]</sup>,

$$\frac{\Delta R}{R} = \operatorname{Re}[Ce^{i\phi}(E - E_g + i\Gamma)^{-m}], \qquad (2.21)$$

其中 C 和  $\phi$  为该 PR 特征的幅值和相位, *m* 为与光学跃迁临界点类型相关的线型参数。根据 Pollak 和 Shen 的报道<sup>[50]</sup>,对于体材料,二维电子-空穴跃迁和激子相关跃迁, *m* 分别为 2.5,3 和 2。图 2.6 给出了不同 *m* 取值和不同相位的单个 PR 特征线型。从中可见,无论相位导致 PR 特征线型如何变化,其所确定的跃迁能量  $E_g$  总处于两个相邻极值点间的上升沿或者下降沿,而且两相邻极值点的间距约等于展宽参数 Γ,这说明 PR 对半导体跃迁能量具有很高的准确性。



图 2.6 不同的 m 取值和不同相位角度  $\phi$  的单个 PR 特征线型模拟。所有 PR 线型的展宽参数  $\Gamma$  被设为 0.01 eV。

当  $|\hbar\Theta| \ge \Gamma \pm eFa_0 \ll E_g$  时,激光调制下的半导体介电函数表现出 Franz-Keldysh 振荡 (Franz-Keldysh oscillation, FKO) 现象。这种情况下 Δ*R*/*R* 的具体线型非常复杂,需要涉及到 Airy 方程的描述<sup>[61]</sup>。但是, Aspnes 等推导出相对简单的表达式<sup>[62]</sup>:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \exp\left[-\frac{2(E-E_g)^{l/2}\Gamma}{(\hbar\Theta)^{3/2}}\right] \cdot \cos\left[\frac{(4/3)(E-E_g)^{3/2}}{(\hbar\Theta)^{3/2}} + \chi\right] [E^2(E-E_g)]^{-1}, (2.22)$$

其中  $\chi$  是相位因子,通常取  $\chi = (m - 1)\pi/4$ 。根据式 (2.22),对于 FKO,极值点能量  $E_n$  和极值点序数 n 之间存在关系<sup>[3]</sup>:

$$E_n = \hbar \Theta \left[\frac{3\pi}{4}(n-\frac{3}{8})\right]^{2/3} + E_g.$$
 (2.23)

显然, PR 光谱中的 FKO 现象可用于确定半导体的内建电场和禁带宽度,同时,也可根据是否满足式(2.23)来判断 PR 光谱中的线型是否来自 FKO。

### 2.2 低维半导体能带结构

#### 2.2.1 I 类和 II 类能带结构

低维半导体系统通常由两种或者两种以上的半导体材料所构成。由于分子 束外延 (MBE) 等材料生长技术的发展,不同材料之间可以在很小的尺寸内实现 完全过渡,因此不同材料之间具有很陡峭的带阶结构。根据材料之间的能带边 位置关系,可以将低维半导体大致分为 I 类和 II 类能带结构<sup>[63]</sup>。为直观说明, 以两种具有正禁带半导体材料 A 和 B 所构成的系统为例。

如果半导体 A 的导带底低于半导体 B 的导带底,但其价带顶却高于半导体 B 的价带顶,则被称为 I 类能带结构,如图 2.7 (a) 所示。对于这种结构,电 子和空穴都会优先分布于半导体 A 中,电子-空穴波函数交叠的较大,具有较高的跃迁速率。此能带结构的等效禁带宽度为半导体 A 的带隙,等效带隙的电 子、空穴跃迁主要发生在半导体 A 中,表现为空间直接跃迁,因此 I 类能带结构通常也被称为空间直接能带结构。



图 2.7 (a): I 类能带结构; (b)、(c): II 类能带结构。CBM 和 VBM 分别表示导带底和价带顶。

如果半导体 A 的导带底和价带顶都高于半导体 B 的对应能态,如图 2.7 (b) 所示,称为 II 类能带结构。在这种结构中,电子优先分布在半导体 B 而空 穴优先分布在半导体 A 中。此结构的等效禁带宽度为半导体 A 的价带顶与半导 体 B 的导带底的能量差距,因此等效带隙的光学跃迁过程需要涉及两种材料的 界面,表现为空间间接跃迁。在 II 类能带结构中,如果半导体 A 的价带顶甚至 高于半导体 B 的导带底,则等效禁带宽度为负数,如图 2.7 (c) 所示。在这种能 带结构的基础上,可以通过控制半导体 A 和/或 B 的尺度实现超窄禁带的能隙调控,典型的如 InAs/GaSb 超晶格结构, InAs 或 GaSb 层的载流子波函数相互耦合形成微带,已有报道被应用于截止波长 30 μm 以上的红外探测器件中<sup>[64]</sup>。

值得一提的是,如果 I 类能带结构的其中一种材料具有零带隙或负带隙,则其被归为第三类能带结构<sup>[65]</sup>。该结构具有拓扑绝缘体特性,典型代表为 HgTe/CdTe 量子阱<sup>[66]</sup>。本工作重点关注 I 类和 II 类半导体能带结构。

### 2.2.2 带阶的模型-固体理论

通常由于异质衬底与外延薄膜存在晶格常数的失配,薄膜在生长过程中受到应力的影响。如果外延薄膜厚度小于临界厚度而没有造成应力弛豫,则薄膜的晶格常数 *a<sub>f</sub>* 被迫匹配于衬底的晶格常数 *a<sub>s</sub>*,因此处于一定的应变状态。对于量子阱或者超晶格等准二维材料,电子能带结构通常受到晶格失配应变的影响。为了预测应变状态下异质结构半导体的电子能带结构,上世纪 80 年代 Van de Walle 和 Martin 等提出了模型-固体理论 (model-solid theory)<sup>[67,68]</sup>。在该理论框架下,应变对半导体电子结构的影响可以分为流体静应变 (hydrostatic strain) 和切应变 (shear strain) 两个部分给予分别描述。

流体静应变所导致的能带结构改变量为[68]

$$\Delta E_{v,av} = a_v \frac{\Delta \Omega}{\Omega},$$
  

$$\Delta E_c = a_c \frac{\Delta \Omega}{\Omega},$$
(2.24)

其中  $E_c$  表示导带底位置;  $E_{v,av}$  表示平均价带位置,与价带顶  $E_v$  的关系:  $E_{v,av} = E_v - \Delta_{SO}/3$ ;  $a_{c,v}$  分别为导带底和价带顶的流体静应变势;  $\Delta\Omega/\Omega$  为半导体晶格的体积变量百分比。对于应变薄膜<sup>[68]</sup>,

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = 2\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}, \qquad (2.25)$$

其中,薄膜面内应变  $\epsilon_{xx} = (a_s - a_f)/a_f$ ,纵向应变  $\epsilon_{zz} = -(2c_{12}/c_{11})\epsilon_{xx}$ ,式 中 $c_{11}$ ,  $c_{12}$ 为弹性模量常数。

切应变所导致的电子结构的改变量可以表达为[68]

$$\begin{split} \Delta E_{HH}^{sh} &= \frac{\Delta_{SO}}{3} - \frac{\delta E_{001}}{2}, \\ \Delta E_{LH}^{sh} &= -\frac{\Delta_{SO}}{6} + \frac{\delta E_{001}}{4} + \frac{1}{2} [\Delta_{SO}^2 + \Delta_{SO} \delta E_{001} + \frac{9}{4} (\delta E_{001})^2]^{1/2}, \\ \Delta E_{SO}^{sh} &= -\frac{\Delta_{SO}}{6} + \frac{\delta E_{001}}{4} - \frac{1}{2} [\Delta_{SO}^2 + \Delta_{SO} \delta E_{001} + \frac{9}{4} (\delta E_{001})^2]^{1/2}, \\ \Delta E_{c}^{sh} &= 0. \end{split}$$

$$(2.26)$$
式中  $\Delta_{HH,LH,SO}$  分别为重空穴 (heavy-hole, HH)、轻空穴 (light-hole, LH) 和自旋-轨 道 (spin-orbit, SO) 耦合能级的位置;  $\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})$ ,其中 b 为切应变势。

薄膜应变所造成的电子能带结构变化为式(2.24)和式(2.26)中对应项的叠加。例如,设无应变薄膜的价带顶位置为 *E*<sub>v</sub>,应变作用后各能级的位置分别为<sup>[68]</sup>

$$E_{c}^{strain} = E_{v}^{0} + E_{g}^{0} + \Delta E_{c},$$

$$E_{HH}^{strain} = E_{v}^{0} - \frac{\Delta_{SO}}{3} + \Delta E_{v,av} + \Delta E_{HH}^{sh},$$

$$E_{LH}^{strain} = E_{v}^{0} - \frac{\Delta_{SO}}{3} + \Delta E_{v,av} + \Delta E_{LH}^{sh},$$

$$E_{SO}^{strain} = E_{v}^{0} - \frac{\Delta_{SO}}{3} + \Delta E_{v,av} + \Delta E_{SO}^{sh}.$$
(2.27)

可见应变导致了半导体价带顶轻、重空穴子带的分裂。

式(2.27)表明采用模型-固体理论预测低维半导体电子结构需要知道无应变 半导体能带的相关参数。表 2.1 列出几种二元半导体的模型-固体理论相关的结 构参数<sup>[58]</sup>。

表 2.1 几种二元半导体的模型-固体理论相关参数。 $E_g^{\Gamma}$ 、  $\Delta_{SO}$ 、 $E_v$ 、 $a_c$ 、b单位为 eV,  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 单位为 GPa。

	$a_0(\text{\AA})$	$E_g^{\Gamma}$	$\Delta_{SO}$	$E_v$	<i>C</i> <sub>11</sub>	<i>C</i> <sub>12</sub>	$a_c$	$a_v$	b
InAs	6.0583	0.417	0.39	-0.59	832.9	452.6	-5.08	-1.0	-1.8
GaSb	6.0959	0.812	0.76	-0.03	884.2	402.6	-7.5	-0.8	-2.0
InSb	6.4794	0.235	0.81	0	684.7	373.5	-6.94	-0.36	-2.0
GaAs	5.6533	1.519	0.341	-0.80	1221	566	-7.17	-1.16	-2.0
AlSb	6.1355	2.386	0.676	-0.41	876.9	434.1	-4.5	-1.4	-1.35

#### 2.2.3 能带的包络函数近似和 k·p 近似

(1) 包络函数近似

包络函数近似是求解低维半导体载流子薛定谔方程的重要方法之一。其在 载流子有效质量近似的基础上,忽略载流子波函数在原子尺度范围内的急剧变 化,重点反映不同半导体的带边对载流子的影响。其基本要求可以概括为:异 质半导体体系的波函数 ψ(z) 及其包含载流子有效质量的导数 (*m*\*)<sup>-1</sup> ·  $\frac{\partial}{\partial z}$ ψ(z) 在异 质结界面处连续<sup>[69,70]</sup>。

在以半导体 A 为阱,半导体 B 为垒所构成的有限深单量子阱结构中,导带 底的带边结构如图 2.8 所示,其中阱的宽度设为 L<sub>w</sub>,垒的宽度通常近似为无穷 大。假设阱导带底的势为 0,垒的势为 V,对该量子阱进行分层处理,载流子的

薛定谔方程可以表达为[69]

$$(-\frac{\hbar^2}{2m_b^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V)\psi(z) = E\psi(z), \quad z \le -\frac{L_w}{2},$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2m_w^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2})\psi(z) = E\psi(z), \quad -\frac{L_w}{2} \le z \le \frac{L_w}{2},$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2m_b^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V)\psi(z) = E\psi(z), \quad \frac{L_w}{2} \le z,$$
(2.28)

其中 m<sup>\*</sup><sub>h</sub> 和 m<sup>\*</sup><sub>w</sub> 分别为垒和阱的载流子有效质量。式 (2.28) 的解具有形式<sup>[69]</sup>:

$$\psi(z) = B\exp(k_b z), \quad z \le -\frac{L_w}{2},$$
  
$$\psi^{even}(z) = A\cos(k_w z), \qquad \psi^{odd}(z) = A\sin(k_w z), \quad -\frac{L_w}{2} \le z \le \frac{L_w}{2},$$
  
$$\psi(z) = B\exp(-k_b z), \quad \frac{L_w}{2} \le z,$$
 (2.29)

其中阱内的波函数具有偶对称  $\psi^{even}(z)$  和奇对称  $\psi^{odd}(z)$  两种形式,式中的  $k_w = \sqrt{2m_w^*E}/\hbar$ ,  $k_b = \sqrt{2m_b^*(V-E)}/\hbar$ 。根据包络函数近似条件,在 $z = L_w/2$  处,对于阱内偶对称波函数  $\psi^{even}(z)$  的能态<sup>[69]</sup>,

$$A\cos(\frac{k_w L_w}{2}) = B\exp(-\frac{k_b L_w}{2}),$$
  

$$\frac{k_w A}{m_w^*} \sin(\frac{k_w L_w}{2}) = \frac{k_b B}{m_b^*} \exp(-\frac{k_b L_w}{2}).$$
(2.30)

由此可以改写为,

$$\frac{k_w}{m_w^*} \tan(\frac{k_w L_w}{2}) = \frac{k_b}{m_h^*}.$$
(2.31)

同理,对于阱内奇对称波函数 $\psi^{odd}(z)$ 的能态,

$$\frac{k_w}{m_w^*} \cot(\frac{k_w L_w}{2}) = -\frac{k_b}{m_b^*}.$$
(2.32)

所以,在单量子阱中,满足式(2.31)和式(2.32)的能量 E 即为量子阱中的载流子 局域能级的位置。

值得一提的是,上述对单量子阱的包络函数近似求解仅为演示性示例。对 于多层耦合结构(如超晶格),在超晶格同一周期内的界面处令波函数满足包 络函数近似的条件,同时引入势的周期性条件<sup>[69]</sup>,基于同样的步骤即可获得超 晶格载流子薛定谔方程的解,在此不予详述。

(2) **k**·p 近似

24



图 2.8 有限深单量子阱势。

在窄禁带半导体中,由于带间耦合效应相对明显,对载流子哈密顿量的描述通常需要使用 **k** · **p** 近似模型。如果仅考虑常用的轻、重空穴和 SO 子带与导带之间的相互影响,根据 Kane 等的工作<sup>[71]</sup>,载流子的哈密顿量 *H* 可以表述为 8×8 的矩阵(假设价带顶势为0):

$$H = \begin{pmatrix} E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & Pk_+ & -\frac{1}{\sqrt{3}} Pk_- & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_z \\ Pk_- & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} Pk_+ & 0 & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ & 0 & 0 & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \Delta_{SO} & \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_z & E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & Pk_- & \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_+ & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Pk_+ & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_- & 0 & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \Delta_{SO} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} Pk_z & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & 0 & 0 & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \Delta_{SO} \end{pmatrix}$$

$$(2.33)$$

式中  $m_0$  为自由电子质量,  $k_+ = k_x + ik_y$ ,  $k_- = k_x - ik_y$ ,  $k_x, k_y, k_z$  为波矢  $\vec{k}$  的分量, P 为 Kane 参数。该张量的本征值即为半导体体材料的导带、轻、重空穴子 带和 SO 子带位置。尽管式 (2.33) 是一个 8×8 矩阵,但由于上、下自旋简并,所 以仅有 4 个不同的本征值。其本征值为

$$E_{c}(k) = E_{g} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2} \left[ \frac{1}{m_{0}} + \frac{4P^{2}}{3\hbar^{2}E_{g}} + \frac{2P^{2}}{3\hbar^{2}(E_{g} + \Delta_{SO})} \right],$$

$$E_{HH}(k) = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{0}},$$

$$E_{LH}(k) = -\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2} \left( -\frac{1}{m_{0}} + \frac{4P^{2}}{3\hbar^{2}E_{g}} \right),$$

$$E_{SO}(k) = -\Delta_{SO} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2} \left[ -\frac{1}{m_{0}} + \frac{2P^{2}}{3\hbar^{2}(E_{g} + \Delta_{SO})} \right].$$
(2.34)

可见,上式均可等效成  $E(k) = (\hbar^2 k^2)/(2m^*) + C$ ,从而退化至有效质量模型。值得指出,由于哈密顿量 (2.33)没有考虑除轻、重空穴和 SO 子带与导带相互影响之外的其他子带间的影响,因此重空穴子带的有效质量没有发生变化<sup>[72]</sup>。尽管如此,由于本工作所涉及的 Sb 化物和稀 Bi 半导体均为直接带隙,光学跃迁主要反映为布里渊区  $\Gamma$  点附近的能带特性,因此基于上述的包络函数近似和  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  近似模型仍然可以有效地预测半导体所感兴趣的跃迁能级位置,从而为相关的模型分析奠定基础。对于如图 2.8 所示的单量子阱结构,将哈密顿量矩阵 (2.33)取代式 (2.28)中的哈密顿量,并使所得波函数在界面处满足连续及导数连续即可预测体系的能带结构,值得注意的是,此时波函数 { $\psi(z)$ } 为一个 8×1 的矩阵。

# 2.3 本章小结

本章回顾了与本工作有关的半导体光谱学理论。在半导体光学跃迁的量子 力学描述的基础上,介绍了抛物带近似能带和类分立能级跃迁的 PL 线型特点; 介绍了 PR 光谱调制机制的主流观点,分析了内电场调制下的 PR 线型特点及其 演化。同时也简述了低维半导体的能带结构特点及其理论预测方法。

由于联合态密度和载流子的费米分布,室温带间 PL 通常表现出高能类指数 带尾,而类分立能级相关和低温下的带间跃迁 PL 特征则表现为洛伦兹-高斯线型。PR 光谱的物理微分特性使得其跃迁临界点能量始终处于光谱线型两相邻极 值点之间,表明 PR 对光学跃迁能量的确定具有很高的准确性。

I 类半导体的等效禁带的跃迁通常表现为空间直接跃迁,而Ⅱ 类半导体则为 空间间接跃迁。通过尺度效应的调控,基于Ⅱ 类能带结构的半导体体系可以实 现很小的等效禁带宽度,在红外领域具有重要的应用价值。模型-固体理论是预 测低维半导体带阶的有效工具;包络函数近似和 k·p 有助于进一步预测低维半 导体的电子能带结构。

26

# 第三章 红外调制光谱技术原理和方法

随着计算机技术的发展和快速傅立叶变换算法的成熟,FTIR 光谱仪在 20 世纪 70 年代研制成功并在此后得到迅速发展和广泛应用。在红外波段,FTIR 光谱仪相对于色散型光谱仪具有很大的信噪比和分辨能力的优势。在充分利用 FTIR 光谱仪优势基础上,我们实验室前期建立起了基于步进扫描 FTIR 光谱仪的红外调制 PL 和 PR 方法,实现波长范围 0.5-20 µm 的可靠、准确光谱测试。本章简介 FTIR 光谱仪构造及其工作原理,分析其在红外波段的内禀优势,简述本工作所采用红外调制 PL 和 PR 光谱方法及相关实验条件。

# 3.1 傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪

# 3.1.1 构造与工作原理

FTIR 光谱仪的核心构造主要包括三个部分:(i)宽波段光源,通常在可见或 近红外波段采用卤灯,在中、远红外波段采用碳硅棒作为光源;(ii)迈克尔逊干 涉仪,作为 FTIR 光谱仪最为核心的部件,主要由光学分束器、定镜和动镜构 成,并由 He-Ne 激光对分束器和动镜的运动位置予以精确控制/校准;(iii)探测 器,作为 FTIR 光谱仪的光电信号转换部件,商业化的 FTIR 光谱仪探测器集成 了光电信号的模/数转换和放大处理电路。图 3.1 示意性地显示了 FTIR 光谱仪的 内部构造<sup>[73]</sup>。



图 3.1 FTIR 光谱仪内部构造的示意图<sup>[73]</sup>。

FTIR 光谱仪的工作原理和工作流程可根据图 3.1 予以描述。光源的发光信 号通过若干反射镜入射迈克尔逊干涉仪的分束器,光信号被分束器分成两束等 幅的光束,分别被分束器透射和反射入射到对应的动镜和定镜。FTIR 光谱仪 在常规的工作过程中,动镜以均匀速度运动,两束分光形成一定的相位差,被 动镜和定镜反射的两束光经分束器再次汇聚后形成干涉,探测器所记录的即为 干涉信号,再经过计算机的傅立叶反变换获得光谱。具体地,以对光源本身 光谱的探测为例,假设光源本身光谱表达为 *B*(σ),其中 σ 为单位为 cm<sup>-1</sup> 的波 数。FTIR 光谱仪工作时,迈克尔逊干涉仪的动镜在轨道上进行扫描。探测器 采集某一时刻的干涉信号,同时计算机控制系统记录该时刻所对应的动镜位 置。待动镜扫描完成后,探测器所采集的信号为光源光谱傅立叶变换后的干涉 谱 *I*(δ),其中 δ 为定镜和动镜之间的光程差,单位为 cm。相关的数学表达式 为<sup>[48]</sup>

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\delta\sigma) d\sigma \,. \tag{3.1}$$

探测器所采集的干涉谱 *I*(δ) 输入计算机后,通过计算机的傅立叶反变换处理,获得光源本身的光谱数据 *B*(σ):

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(-2\pi \delta \sigma) d\delta \,. \tag{3.2}$$

#### 3.1.2 性能优势

从上面的描述可以发现,FTIR 光谱仪所探测的是待测光的时域光信号过程,而非直接获取频域光谱,这是与色散型光谱仪的根本区别。因此,FTIR 光谱仪相对于色散型光谱仪主要有三方面优势:

(1) 高通道优势

在色散型光谱仪中,探测器前的狭缝限制了光通量的有效采集。而且谱分 辨率要求越高,狭缝越小,对光通量的限制越明显。所以对于响应很弱的红外 光谱信号,很难获得高质量的高分辨率光谱。而在 FTIR 光谱仪中,由于不存在 狭缝,光通量能够全部到达样品或者进入探测器,使得 FTIR 红外光谱的信噪 比 (signal-to-noise ratio, SNR)得以显著提高。SNR 的提高意味着 FTIR 光谱仪对 于红外弱响应信号具有更高的灵敏度和分辨能力。

(2) 多通道优势

在 FTIR 光谱仪中,迈克尔逊干涉仪不是对入射红外光的能量(或波长) 进行区分成独立的成分,而是进行傅立叶变换形成干涉光谱。干涉谱中的每一 数据点包含待测红外光谱的全波段不同波长的信息。因此干涉谱中的每一个数 据点的噪声会被红外光谱的全波段所分享,使得光谱噪声大为降低。另一方 面,FTIR 光谱仪完成一次扫描,干涉谱通常包含几百甚至上千的数据点。这也 就意味着最终所获得的红外光谱为几百甚至上千条独立光谱的平均,相比于色 散型光谱仪一次扫描仅获得一条光谱,扫描时间明显缩短而 SNR 进一步提高。

(3) 精确性优势

FTIR 光谱仪通过采集的是动镜所反射的数据,而动镜的速度和位置则采用 He-Ne 激光进行控制。He-Ne 激光本身就可作为 FTIR 光谱仪的参考信号,其单色性好的优势保障了待测红外光谱的准确性和精确度。

# 3.2 基于 FTIR 光谱仪的红外 PL 和 PR 光谱方法

#### 3.2.1 FTIR-PL 方法

基于 FTIR 光谱仪的 PL 实验装置主要包括光谱仪、泵浦激发光源和相应的 光束引导部件。激光具有能量密度高,准直性好的特点,经常被选为 PL 实验的 激发光源。激光光子能量需要大于半导体的禁带宽度,将样品中的价带电子激 发至导带,从而辐射复合发出光子。

目前商业化的 FTIR 光谱仪具有连续扫描和步进扫描两种工作模式。连续扫描工作时,动镜以一固定速率匀速连续运动;步进扫描模式时,动镜的移动为前进一步停留一定的时间再进行下一步移动,直至完成扫描过程。基于这两种扫描模式,采用 FTIR 光谱仪的 PL 技术主要有用于可见–近红外波段的连续扫描 PL;上世纪 80 年代提出、最近又有新提升的连续扫描红外双调制 PL;以及新近发展的步进扫描调制 PL 三种方法。本工作主要采用连续扫描 PL 和步进扫描调制 PL 方法。它们的实验原理如图 3.2 所示<sup>[48]</sup>。



图 3.2 基于 FTIR 光谱仪的连续扫描 PL 和步进扫描调制 PL 的实验原理图。点 划线框内为调制 PL 外部泵浦光幅值调制和相应的锁相放大器相敏检测部分<sup>[48]</sup>。

对于连续扫描 PL 技术,将半导体的 PL 信号收集并作为外部光源馈

入 FTIR 光谱仪作为待测光源。其过程与3.1.1 中的描述类似,在此不予重复。 连续扫描 PL 充分利用了 FTIR 光谱仪的优势,具有速度快、操作方便等优点。 在很短的时间内便可完成多次的光谱扫描,从而可实现多光谱平均而降低白噪 声的水平<sup>[74-77]</sup>。但是在波长 4 μm 以长的波段,存在强烈的背景环境黑体热辐 射 [图 3.3 (a)],连续扫描 PL 技术无法将样品的 PL 信号从中区分出来,所以其 使用在中、远红外波段受到限制。

为克服这两方面的劣势,上世纪 80 年代以来国际上发展了基于 FTIR 光谱 仪连续扫描模式的双调制 PL 技术<sup>[44,45]</sup>。该技术在连续扫描 PL 的基础上,利用 机械斩波器对泵浦激光进行频率  $f_m$  的周期性幅值调制,同时对探测器所采集的 信号利用锁相放大器进行相敏检测。但是,考虑到 FTIR 光谱仪连续扫描本身 就具有一内部调制频率  $f_{FT}$ ,为了避免解调时内、外调制频率之间相互干扰,两 调制频率之间需要满足  $f_m \ge 10 f_{FT}$ 。这也就意味着光谱仪动镜的运动速度非常 缓慢,增加了实验的时间成本;另一方面,PL 信号解调时锁相放大器积分时间 的选取也受到内调制频率  $f_{FT}$  的限制,使得锁相放大器的增益放大功能未能得 到充分的利用,在目前红外探测器的探测率相对于可见探测器存在 1–2 个数量 级的下降,而且随着探测波长的增加而进一步下降 [图 3.3 (b)] 的条件下,双调 制 PL 的应用受到很大的限制<sup>[48,78]</sup>。



图 3.3 (a) 室温下的黑体热辐射背景谱; (b) 紫外-远红外范围内不同商用探测器的探测率与探测范围。

我们实验室前期所建立的步进扫描 PL 技术基于 FTIR 光谱仪动镜步进扫描 模式,克服了红外双调制 PL 内在机理的限制。在调制步进扫描 PL 技术中,动 镜移动一定位置后停止处于完全静止状态,等待探测器完成干涉谱的数据采集 和信号解调处理。此时迈克尔逊干涉仪的两束干涉光具有固定的光程差,也就 意味着从数据采集和锁相放大器解调的角度看,红外 PL 信号的光谱仪内部傅 立叶调制频率  $f_{FT} = 0$ 。因此,外调制斩波器可以出于任意频率便可将内、外调制频率轻松地分离,从而保证了光谱的 SNR 和谱分辨率。在此基础上,将红 外 PL 的测试范围拓展至 20  $\mu$ m 的波段<sup>[4,5,48,79,80]</sup>。

为更准确地说明步进扫描 PL 在中、远红外波段应用的有效性,从数学模型 方面分析<sup>[48]</sup>,红外波段连续扫描 PL 中红外探测器所收集到的光信号为

$$I_d^r(\delta) = I_{PL}(\delta) + I_{thermal}(\delta), \qquad (3.3)$$

其中 *I<sub>PL</sub>*(δ) 和 *I<sub>thermal</sub>*(δ) 分别为半导体的 PL 信号和热背景辐射信号。而在步进扫描 PL 技术中,探测器所"看到"的信号为

$$I_d^s(\delta) = I_{PL}(\delta)\sin(\omega t + \theta_{PL}) + I_{thermal}(\delta), \qquad (3.4)$$

其中 ω 为外调制频率, t 为时间, θ<sub>PL</sub> 表示外调制的相位。步进扫描 PL 需要锁 相放大器对信号进行解调。锁相放大器的功能在数学上相当于乘法器。锁相放 大器内部产生的参考信号为

$$I_{LIA}^{ref}(t) = u^{ref} \sin(\omega^{ref} t + \theta^{ref}).$$
(3.5)

由于图 3.2 中以幅值调制频率作为锁相放大器的参考频率,  $\omega^{ref} = \omega$ 。所以锁相 放大器的输出信号为

$$I_{LIA}^{out}(\delta,t) = I_d^s(\delta)I_{LIA}^{ref}(t) = \frac{I_{PL}(\delta)u^{ref}}{2}\cos(\theta_{PL} - \theta^{ref}) - \frac{I_{PL}(\delta)u^{ref}}{2}\cos(2\omega t + \theta_{PL} + \theta^{ref}) + I_{thermal}(\delta)u^{ref}\sin(\omega t + \theta_{ref}),$$
(3.6)

经过电学低通滤波器,消除式(3.6)中所有与调制频率 ω 有关的项,再经过 式(3.2)的傅立叶反变换,则可获得实际光谱:

$$B(\sigma) = \frac{B_{PL}(\sigma)u^{ref}}{2}\cos(\theta_{PL} - \theta^{ref}). \qquad (3.7)$$

表明最终所得光谱仅为半导体的实际 PL 光谱,同时,在步进扫描技术中,锁相 放大器可进一步对 PL 信号进行放大,有助于微弱 PL 信号的提取和探测。

# 3.2.2 FTIR-PR 方法

PR 光谱技术作为一种代表性的调制光谱技术,属于双光束泵浦-探测技术的范畴。自上世纪 70 年代起基于色散型光谱仪的 PR 技术在可见波段就已经得到应用<sup>[50]</sup>。但是一方面由于基于色散型光谱仪的 PR 光谱线型容易受到材料的 PL 或者散射光的严重干扰,另一方面由于色散型光谱仪在红外波段的局限

性, PR 技术在红外波段的发展非常缓慢。鉴于FTIR 光谱仪在红外波段所具有的高通量和多通道优势,2005 年基于 FTIR 光谱仪上的红外 PR 技术取得初步的进展,但是谱分辨率非常低(仅有约 10 meV 甚至更低),无法分辨精细能带结构<sup>[51]</sup>。2006 年我们实验室提出并实现基于 FTIR 光谱仪步进扫描模式红外 PR 方法,显著提高谱分辨率和信噪比,并将光谱探测范围拓展到波长 20 µm 的长波波段<sup>[49,52,55]</sup>。

基于步进扫描 FTIR 光谱仪的红外 PR 光谱实验装置如图 3.4 所示 [52]。



图 3.4 FTIR-PR 光谱技术实验装置示意图<sup>[52]</sup>。

**FTIR** 光谱仪内部光源作为探测光,经过迈克尔逊干涉仪傅立叶变换后入 射到半导体样品表面。探测光经样品反射后被探测器所收集,同时外部调制光 (通常为激光)在机械斩波器的调制下周期性地覆盖样品表面,调制频率设 为 *ω<sub>m</sub>*。以红外波段的 **PR** 为例<sup>[52]</sup>,此时,光谱仪的探测器所收集的信号在数学 上可以表达为

$$I_{d}(\delta) = I_{s}(\delta)R(\sigma) + I_{s}(\delta)\Delta R(\sigma)\sin(\omega_{m}t + \theta_{R}) + I_{PL}\sin(\omega_{m}t + \theta_{PL}) + I_{sc}(\delta)\sin(\omega_{m}t + \theta_{sc}).$$
(3.8)

 $I_{s}(\delta)R(\sigma)$ 为探测光在样品表面的静态反射,包含探测光 $I_{s}(\delta)$ 和样品的反 射 $R(\sigma)$ , $I_{s}(\delta)\Delta R(\sigma)sin(\omega_{m}t + \theta_{R})$ 为光调制条件下探测光在样品表面的反射 变化, $I_{PL}sin(\omega_{m}t + \theta_{PL})$ 为调制激光泵浦样品所产生的 PL 信号, $I_{sc}(\delta)sin(\omega_{m}t + \theta_{sc})$ 为调制激光进入探测器部分的分频杂散信号,式中的 $\theta$ 均表示相关的相 位。探测器所收集的信号 $I_{d}(\delta)$ 经过滤波技术,提取出静态部分 $I_{s}(\delta)R(\sigma)$ 直接馈 入计算机进行傅立叶反变换,获得光谱  $B_R(\sigma)$ 。显然,

$$B_R(\sigma) = B(\sigma)R(\sigma), \qquad (3.9)$$

其中 B(σ) 为探测光本身的光谱分布。探测器所收集的与 ω<sub>m</sub> 有关的调制信号通 过另一独立通道馈入锁相放大器进行信号解调,解调后输出信号:

$$I_{LIA}(\delta) = \frac{u^{ref}}{2} [I_s(\delta) \Delta R \cos(\theta_R - \theta^{ref}) + I_{PL}(\delta) \cos(\theta_{PL} - \theta^{ref}) + I_{sc}(\delta) u^{ref} \cos(\theta_{sc} - \theta^{ref})], \qquad (3.10)$$

进入计算机进行傅立叶反变换。由图 3.4 可见,调制光所激发的 PL 信号及其分频杂散信号未经过迈克尔逊干涉仪,经过傅立叶反变换后成为常数项 0,所以得到的光谱为

$$\Delta B_R(\sigma) = \frac{B(\sigma)\Delta R(\sigma)u^{ref}}{2}\cos(\theta_R - \theta^{ref}). \qquad (3.11)$$

可见,调制反射光谱  $\Delta R/R$  可由  $\Delta B_R(\sigma)$  和  $B_R(\sigma)$  相除消去探测光源光谱相关部 分  $B(\sigma)$  而得。值得注意的是,调制激光的 PL 信号和杂散信号在最后的 PR 谱中 成为常数项 0,不会对光谱的线型造成影响,这也就意味着在 PR 实验中可以适 当地提高调制激光功率,从而有助于对弱光调制效率样品的 PR 测试<sup>[49,52]</sup>。

# 3.3 变条件光谱测试

通过调制光谱随外界条件的演变,可以更进一步获取电子能态结构信息。 在本工作中,涉及到的光谱条件包括:变(低)温度,变激发功率和变磁场。 根据不同的实验需要,分别选择不同的实验装备(部件)组合。

对于变(低)温度光谱测试实验,可以选择压缩机制冷变温杜瓦或者连续流液氦实现温度环境的控制。压缩机制冷变温杜瓦具有相对成本低、操作方便等优点,但其振动较大,而且存在可能的电信号干扰,在实验过程中需要仔细 识别、排除光谱中可能存在的"伪"信号;连续流液氦对光谱影响很小,必要时甚至可降至~1.5 K 的超流温度,但液氦成本较高,实验较为复杂。另外,对于 77 K 或者 77 K 以上变温的实验要求,可以选择(连续流)液氮降温,其在 77 K 以上温度具有同连续流液氦条件一致的优势。

对于变激发功率的实验,实验中可以根据具体材料选择不同的激光波长, 在几毫瓦至几百毫瓦的功率范围内连续变化。本工作 PL、PR 相关实验中所采 用的激光光斑直径通常在几百微米的范围,因此,本工作中的实验均属于低激 发范畴。

对于变磁场光谱测试实验,本工作采用液氦超导磁体提供 0-10 T 范围内连

续可变的磁场环境。在变磁场实验中,为避免强磁场对相关光电器件性能的影响,磁体需要与光谱仪、激光器等保持足够的距离。

# 3.4 本章小结

本章介绍了 FTIR 光谱仪的内部构造和工作原理,分析了 FTIR 相对色散型 光谱仪的优势,在此基础上介绍了基于 FTIR 光谱仪的 PL 和 PR 技术的原理和 方法。最后还对本工作中所涉及到的变条件实验进行简单的介绍。

基于 FTIR 光谱仪的步进扫描调制 PL 技术解决了传统红外双调制技术中内、外调制频率相互干扰的问题,将测试范围拓展到波长 20 μm 的长波波段。 而基于步进扫描 FTIR 光谱仪的 PR 技术在利用光谱仪优势的同时,消除了样品 PL 和杂散光对 PR 线型的影响,有助于低光调制效率样品的 PR 测试。

# 第四章 红外调制光谱研究 III-V 族窄禁带 锑化物电子结构和界面特性

作为颇具应用潜力的窄禁带 III-V 族半导体体系,Sb 化物容易形成人工低维 结构,具有生长技术难度低、带隙宽度便于剪裁和材料面内均匀性好等优点。 近几年来在红外探测、发光等领域得到广泛的应用。但是,目前 Sb 化物半导体 的红外光电应用潜力开发受限于其本身的带边缺陷能级和低维结构所引入的界 面特性,尤其是在 II 类能带结构的 Sb 化物半导体体系,如典型的 InAs/GaSb 超 晶格中,界面的类型、质量等因素对电子能带结构和光学特性有着重要的影 响<sup>[80,81]</sup>。因此,为了改善和优化 Sb 化物半导体相关器件的光电性能,有必要对 窄禁带 Sb 化物的带边电子能带结构和低维界面性能进行系统的研究。遗憾的 是,目前关于 Sb 化物能带结构和低维界面的研究主要集中在原子结构层面的理 论计算<sup>[26,27]</sup>和少数扫描隧道显微 (scanning tunneling microscope, STM)、透射电 子显微 (transmission electron microscope, TEM) 的实验研究<sup>[24,82]</sup>,而与器件光电 性能密切相关的电子能带和光学性质研究,仍处于初步阶段<sup>[23,83]</sup>。因此,基于 红外调制光谱优势及其与光电器件的直接相关性,开展 Sb 化物半导体带边电子 能级结构和界面特性光谱研究,有助于深化对其能带图像和光学特性认识,阐 释和澄清相关物理机制,为材料生长优化和器件设计提供理论参考。

对于 InAs/GaSb 异质结构, InAs 阳离子 (In) 和阴离子 (As) 可以分别 与 GaSb 阴离子 (Sb) 和阳离子 (Ga) 结合形成与 InAs 和 GaSb 性质完全不同 的 InSb 或者 GaAs 半导体,因此 InAs/GaSb 的界面可能表现为类 InSb 或者 类 GaAs 的特性<sup>[24]</sup>。用于红外光电器件的 InAs/GaSb 低维结构材料通常生长 在 GaSb 衬底上,由于 InAs 晶格常数相对于 GaSb 的略小(表 2.1), InAs/GaSb 低 维结构整体上受到张应变,尤其是在较大 InAs 层厚的结构中。为了对低 维结构进行有效的应变补偿,考虑到 InSb 的晶格常数较大,有文献认为 在 InAs/GaSb 的低维结构中人为地形成类 InSb 界面有助于提高低维结构材料的 晶格质量和光电特性<sup>[84]</sup>。

二元 InSb 半导体具有较小带隙宽度,相应光谱响应落于红外波段。但是 它的近带边缺陷相关的电子能带结构图像尚未十分清晰。因此,在对 II 类能 带结构的 InAs/GaSb 超晶格/量子阱界面电子能带结构和光电性能进行变条件光 谱研究之前,有必要先采用变温 PR 光谱对 InSb 薄膜的带边电子能带结构进行 系统研究,以阐明其带边光谱响应特征的跃迁来源。在此基础上,将结合变温 和变激发光谱研究类 InSb 界面的 II 类 InAs/GaSb 超晶格界面的快速退火处理 优化效果,建立退火温度导致界面原子互扩散和界面模糊的唯像模型;分别对 类 InSb 和类 GaAs 两种界面类型 II 类能带 InAs/Ga(In)Sb 量子阱进行磁光-PL 分析,获得不同界面类型对量子阱面内方向和生长方向的载流子跃迁特性的影响;建立低维 Sb 化物半导体界面特性与其 PL 光谱变温/激发和变磁场演化的对应图像关系。

# 4.1 变温红外 PR 研究 InSb 薄膜带边电子结构

InSb 作为 InAs/GaSb 异质结构的两种重要界面类型之一,其体材料在目前 已知的二元 III-V 族闪锌矿半导体中具有最小的带隙宽度。InSb 在液氮温度下具 有 5.5 微米的截止波长,覆盖全部的中波长红外波段,被广泛应用于红外探测器 件中。人们对 InSb 的研究兴趣已经持续了几十年,尤其是对光电器件的性能至 关重要的近带边缺陷能级电子结构<sup>[85,86]</sup>。

不同于其他 III-V 族半导体, InSb 由于载流子有效质量很小而静态介电函数 很大,位于其中缺陷态的束缚能通常很小。例如,对于 InSb 中的类氢施主缺 陷,孤立施主的束缚能仅有约0.6 meV。同时由于InSb中的电子屏蔽效应,缺 陷态的束缚能会随着电子浓度的增加而进一步减小<sup>[87]</sup>。对于束缚能很浅的孤立 缺陷态,当电子浓度超过某一个临界值时,缺陷能级便会进入扩展态,从而形 成共振能级 (resonant levels)<sup>[88]</sup>。对于类氢施主缺陷,临界电子浓度通常为~10<sup>14</sup> cm<sup>3</sup>,因此 InSb 中的浅施主能级通常表现为导带中的共振态。共振能级不具有 束缚载流子的效应,无需额外能量激活便可为带边提供载流子,从而影响材料 的电学性能。通常的光谱技术,如吸收谱、PL 谱等,难以实现对 InSb 带边缺 陷态能级的探测。因此在对 InSb 的前期研究中,通过外加强磁场或者强压力 迫使 InSb 导带底上升,从而使导带中的共振能级转变为束缚能级,由此获得 能带中共振态的位置信息<sup>[89,90]</sup>。研究表明,这些共振能级位于 InSb 导带底以上 约 0.1 eV 的位置,可能与非故意掺杂的氧原子缺陷有关。此后 Liu 等利用平带 磁场电容技术,在导带边附近观察到一个施主共振能级,其位置位于导带底之 上 17 meV<sup>[91]</sup>。对于共振能级的探测,一方面需要具有带隙上特征的响应能力, 另一方面需要强的谱分辨能力以便有效地将共振态从扩展态中识别出来,尤其 是对与带边能量差距很小的近带边共振态能级。

鉴于前文所述的优势,PR 光谱方法可以为 InSb 带边共振能级的研究提供 有力的技术手段。在此之前,由于基于色散型光谱仪的 PR 技术受到波段限制, 难以对 InSb 等窄禁带半导体予以调制光谱研究。而基于步进扫描 FTIR 光谱仪 的 PR 技术突破了红外波段的限制,并在 MCT 等窄禁带材料的带边态能级分析 中得到效果检验<sup>[3,92]</sup>。本小节将利用 FTIR-PR 技术,结合连续流液氦的变温条 件,对 InSb 薄膜的带边共振态特性进行研究分析,以获取 InSb 薄膜详细的带边

36

缺陷能级图像。

金属氧化物化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 方法生长较厚 III-V 族半导体的重要手段之一。我们利用在 InSb (100) 衬底 上 MOCVD 生长的 InSb 薄膜作为研究对象<sup>1</sup>。沉积过程中分别以 trimethylindium (TMIn) 和 trimethylantimonide (TMSb) 作为 In 源和 Sb 源,在 510°C 的温度下 进行生长。为避免样品表面 In 液滴的形成,生长过程中保持 V/III 比为 8.8 的 富 Sb 环境。至于 FTIR-PR 实验的细节,针对 InSb 禁带宽度,我们选用液氮制 冷光伏型 MCT 探测器记录光谱信号。同时,为有效分辨近带边的能级结构,将 系统分辨率设置为 8 cm<sup>-1</sup> (~1 meV);为了解 InSb 带边能级特性,利用连续流 液氮控制样品温度,在 6–110 K 范围内进行变温 PR 光谱测量。

#### 4.1.1 PR 光谱信号真实性检验

在对 PR 光谱进行特征辨认和定量分析之前,首先需要检验可能存在的大 气红外吸收是否会对光谱线型产生干扰。为此,我们将 InSb 在 6 K 的 PR 光 谱 (Δ*R*/*R*)和探测器所记录的的直流反射成分 (*R*)和交流调制反射成分 (Δ*R*)显 示在图 4.1 (a)中。从图中可见,大气红外吸收使得直流反射谱 R 的~0.29 eV 和 0.18–0.24 eV 处出现干扰特征,但是该干扰信号在交流调制反射成 分 Δ*R* 和最终的 PR 光谱 Δ*R*/*R* 中并未明显反映。这是因为大气红外吸收作为 背景并非与调制光相关的物理量,说明了 PR 光谱的物理微分特性,同时也表 明探测器的直流耦合和交流耦合信号传输通道具有相同的传递函数,从而保证 了 PR 光谱的可靠性。所以,光谱中的 PR 特征均为光调制所导致的调制信号。

考虑到 PR 光谱中可能还存在着强内建电场调制导致介电函数所产生的 FKO 现象<sup>[3,50]</sup>,还需要进一步检验 PR 特征是否与真正的光学跃迁有关。文献报道 InSb 禁带宽度在液氦温度下约为 0.235 eV<sup>[58]</sup>,其在 PR 光谱中的位置如 图 4.1 (a) 中的箭头所标记。显然,在高于 InSb 禁带宽度的能量区域仍有非常明显的 PR 特征。根据式 (2.23), PR 光谱中所出现的 FKO 振荡特征在半导体能隙宽度之上,FKO 极值点的能量  $E_n$  与  $[3\pi/4(n-3/8)]^{2/3}$ 应成线性关系。基于此,图 4.1 (b) 给出了 6 K PR 光谱的带隙上极值点能量  $E_n$  与  $[3\pi/4(n-3/8)]^{2/3}$ 的关系。如果对这些数据点进行线性拟合(绿色实线),一方面拟合残差很大,另一方面拟合实线的纵轴截距为 0.2281 eV,与 InSb 的禁带宽度相差较大 [式 (2.23)],因此这些禁带宽度之上的 PR 特征不应当来自于 FKO 振荡。值得注意的是,虽然这些数据点的分段拟合呈现较好的线性关系(红色点线和蓝色短划线),但其纵轴截距分别为 0.2310 和 0.2180 eV,都与 InSb 的禁带宽度 相差很大,由此可以排除这些 PR 特征来自样品表面内建电场导致的 FKO 的可

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>样品由韩国首尔国立大学 Euijoon Yoon 教授课题组提供



图 4.1 (a) InSb 薄膜 PR 光谱及其  $\Delta R$ 和 R 光谱。(b) PR 光谱带隙上极值点能量 与  $[3\pi/4(n-3/8)]^{2/3}$  的关系,其中 n 为极值点序数。

能。这也就意味着 InSb 带隙上 PR 特征均与能级间光学跃迁有关,而且其高于 带隙能量的特性表明跃迁与 InSb 扩展态中的共振能级相关。值得强调的是, 图4.1 仅代表性地显示出 6 K PR 光谱的特征检验,对于其他温度点的 PR 光谱, 我们也进行了同样的分析验证,确定了在 110 K 以下, PR 光谱的特征均为能级 光学跃迁相关的特征。

#### 4.1.2 PR 光谱特征能量温度演化

在确认光谱特征与电子跃迁联系的基础上,我们利用 PR 光谱的温度演化特性来研究所涉及的电子能级的本质。图4.2数据点表示 6-110 K 范围内 InSb 薄膜红外 PR 光谱,我们关注其临界点能量的温度演化特性。为便于对比,所有 PR 光谱都被强度归一化。PR 的线型随着温度的升高逐步发生演变。基于洛伦兹微分线型 [式(2.21), *m* = 2.5]分别对不同温度 PR 光谱进行线型拟合,所得线型拟合结果以实线的方式直接覆盖于数据点上,不同特征依次标注为 f1-f6,其临界能量位置分别用不同颜色的箭头标明。值得指出的是,尽管多个 PR 特征的存在使得 PR 光谱的整体线型颇为复杂,但由于 PR 光谱的物理微分特性,PR 特征被局域在很窄的线宽范围内,而且临界点能量出现在陡峭的光谱上升沿或者下降沿。这就使得各个 PR 特征之间近似相互独立,不同特征之间的拟



合参数耦合程度很低,也就保证了所确定的临界点能量的可靠性和准确性。

图 4.2 InSb 薄膜 6-110 K 范围红外 PR 光谱(数据点)和对应的洛伦兹微分线 型拟合结果(实线)。PR 光谱拟合结果的临界点分别标注为特征 f1-f6,并以 不同颜色的箭头标明其能量位置。

6 K 的 PR 光谱可分辨出 4 个特征,并按照其能量由低至高分别标记为特征 f1-f4,其临界点能量分别为 0.2303,0.2331,0.2410 和 0.2499 eV。其中,f2 和 f3 一直存在直至 110 K,而 f1 和 f4 则分别于高于 40 和 80 K 的温度 消失。随着温度的升高,40 K 时在 f3 和 f4 之间出现一个新的 PR 特征,并一 直存在至 110 K,将其标记为 f5。50 K 时另一新特征(标记为 f6)出现在 f2 和 f3 之间,但在高于 80 K 时消失。高温下调制信号强度的温度热猝灭会导致半 导体中 PR 特征的消失<sup>[92]</sup>。而高温下新 PR 特征的出现,则可能涉及到两种机 制: (i)由于 PR 光谱存在载流子调制的机理<sup>[53,60]</sup>,载流子在较高的温度下存在 热致再分布效应,因此导致某些较高能量的 PR 特征调制强度随温度升高而增 强,从而在相对高温的条件下得以被显现,典型代表如在 77 K 以上才会出现 的 MCT 价带顶到导带底的跃迁<sup>[3,92]</sup>;(ii)不同 PR 特征临界点能量的温度敏感性 不同,导致高温下相邻 PR 特征的能量间距增大,从而两个相邻的特征能够被具 有一定光学分辨率的 PR 光谱所分辨。由于高温下所出现的 PR 特征 f5 和 f6 并 非 InSb 薄膜的最高能量特征,而且作为最高能量的 PR 特征 f4 并没有随着温 度的升高而增强反而是在 80 K 以上的温度消失,因此特征 f5 和 f6 的出现不能 利用载流子热致再分布效应进行解释。这样 f5 和 f6 的出现是由于不同临界点 能量的温度敏感性差异而致使其从相邻 PR 特征中分辨出来。在 40 K, f5 的能 量为 0.2420 eV,非常接近于 f3 的 25 K 能量 (0.2400 eV);而在 50 K, f6 的能 量 (0.2318 eV)非常接近 f2 的 40 K 能量 (0.2312 eV)。为了进一步说明 InSb 薄膜 中不同 PR 特征临界点能量的温度敏感度,图4.3 显示了 InSb 薄膜 f1-f6 的能 量温度演化。可以看出,f5 和 f3,f6 和 f2 之间具有明显不同的能量–温度演化 趋势,说明 f5 和 f6 是由于温度升高而分别由 f3 和 f2 中分辨出来。在 40 K 以 下,f5 和 f3,f6 和 f2 之间由于谱分辨率原因未可分辨<sup>[54]</sup>,可以认为它们享有共 同的临界点能量。



图 4.3 InSb 薄膜 PR 特征临界点能量的温度演化。实线为 PR 光谱各特征能量的温度演化的 Varshni 公式拟合结果。

根据图 4.3,所有 PR 特征在温度升高时均呈现能量红移,其中 f4,f5 和 f6 的临界点能量具有相对较低的温度敏感度。为定量描述能量的温度红移效应,我 们采用 Varshni 经验公式对变温 PR 特征的能量演化进行拟合<sup>[93]</sup>,

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta},$$
 (4.1)

其中 E(0) 为 0 K 的跃迁能量, T 为温度,  $\alpha$  为表示能量–温度敏感度的参数,  $\beta$  为与半导体材料相关的常数。已有文献报道, 对 InSb 半导体禁带宽度的温度演化,  $\alpha = 0.32$  meV/K,  $\beta = 170$  K<sup>[58]</sup>。为使各 PR 特征临界点能量的温度

演化与禁带宽度具有更直接的对比性,在对 f1-f6 的能量-温度演化拟合中, 参数 β 均被设定为 170 K。最小二乘法拟合结果如图 4.3 实线所示。所得拟合参 数 *E*(0) 和 *α* 的结果被整理在表 4.1 中。

表 4.1 InSb 薄膜变温 PR 光谱临界点能量–温度演化 Varshni 公式 (4.1) 拟合的 E(0) (meV) 和  $\alpha$  (meV/K) 结果。参数  $\beta$  均被设定为 170 K。

	f1	f2	f3	f4	f5	f6
<i>E</i> (0)	229.2±0.8	233.1±0.4	241.0±0.7	$250.5 \pm 0.4$	241.3±0.4	233.1±0.3
α	$0.27 \pm 0.09$	$0.37 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.03$	$0.12 \pm 0.02$	$0.15 \pm 0.02$

#### 4.1.3 近带边束缚能级和共振能级

根据表4.1,(i)特征 f2 拟合所得的 0 K 能量 *E*(0)与文献报道的 InSb 带 隙宽度 0.235 eV 非常接近;(ii)f2 的 α 值最大,而且也与文献报道的 InSb 带 隙温度演化的 α 值非常接近,因此特征 f2 被归结为 InSb 薄膜的价带顶到 导带底的跃迁。f1 的 *E*(0)值为 0.2292±0.0008 eV,低于 f2 的,表明 f1 为束 缚能级相关的跃迁特征。考虑到半导体带隙能量的温度演变主要来自于导 带底移动的贡献,温度演化的 α 值可用于判断光学跃迁是否与导带底有 关<sup>[4]</sup>。尽管较少的数据点导致拟合偏差较大,f1 的 α 值仍可被判别为略小于 f2 的。另外,f1 的 α 值在所有 PR 特征中并非最小。已有文献报道 5.1 K 下 PL 光谱观测到在 InSb 带隙下的 0.2281 eV 存在 PL 光学跃迁过程,并 被归因于导带底到非故意掺入的 Zn 和/或 Cd 杂质受主能级的跃迁<sup>[94]</sup>。由于 f1 的 *E*(0)值 (0.2292±0.0008 eV)与 0.2281 eV 非常接近,所以特征 f1 的来源 被归结于非故意掺杂的 Zn 和/或 Cd 杂质受主能级到 InSb 导带底跃迁。

至于 PR 特征 f3-f6, *E*(0) 值均不小于价带顶到导带底的跃迁能量,并且 其临界点能量在 6-110 K 的温度范围内均大于能隙宽度,如图4.3 所示,因 此 PR 特征 f3-f6 均被归结为与 InSb 薄膜扩展态中的共振能级相关的跃迁。 特征 f3 的 α 值非常接近特征 f2 的 α 值,说明特征 f3 与导带底相关。另外特 征 f3 的 *E*(0) 比特征 f2 的大 8 meV,表明价带顶之下 8 meV 处存在受主共振能 级 (acceptor resonant level),并且特征 f3 来自于该受主共振能级到导带底的跃 迁。该受主共振能级被标注为 ARL。类似地,由于 α 值明显小于特征 f2 的,特 征 f4-f6 所对应的跃迁被认为与导带底无关,这也就意味着特征 f4-f6 涉及到 导带共振能级相关的跃迁。作为光谱中能量最高的 PR 特征,特征 f4 的 *E*(0) 值 比特征 f2 的大 17 meV。在此前的文献中,已有基于平带磁场电容谱观察 到 InSb 导带底以上 17 meV 处存在施主共振能级 (donnor resonant level) 的报 道<sup>[91]</sup>。因此特征 f4 被归结为价带顶到该施主共振能级的跃迁。该施主共振能 级被标记为 DRL1。至于特征 f5 和 f6,它们是在高温下的 PR 光谱中分别从特 征 f3 和 f2 中被分辨出来,而且其能量具有较弱的温度敏感性。有意思的是,特征 f5 和 f6 临界点之间的能量差约为 8 meV,与特征 f3 和 f2 之间的能量差相同。由于考虑到特征 f3 和 f2 分别来自于 ARL 到导带底和价带顶到导带底的跃迁,因此结果表明,在导带中存在另一个施主共振能级(标记为 DRL2), 其与导带底的能量间距在 40 K 以下小于 1 meV,无法被 PR 光谱分辨。由此特征 f5 和 f6 分别可以被归结于 ARL 到 DRL2 跃迁和价带顶到 DRL2 的跃迁。上述关于 InSb 薄膜的近带边束缚态和共振态电子能级结构及其相对应的 PR 跃迁 被整理总结为示意图 4.4。



图 4.4 MOCVD 生长的 InSb 薄膜近带边束缚态和共振态电子结构及 其相关的 PR 跃迁过程。其中 CBM 和 VBM 分别表示导带底和价带 顶。AL, ARL 和 DRL 分别表示束缚受主能级,受主共振能级和施主共振能 级。能级的参数表示0K时其与最近带边的能量间距。

半导体薄膜带边能级的主要来源通常为点缺陷。InSb 半导体的自缺陷和非 有意引入的缺陷均会在 MOCVD 生长的过程中产生。所以,以下就 InSb 薄膜 近带边能级的可能缺陷来源进行盘查和讨论。对于自缺陷,考虑到生长过程中 的富 Sb 环境, Sb 反位 (Sb antisite, Sb<sub>In</sub>)和 In 空位 (In vancancy, V<sub>In</sub>)是 InSb 薄 膜中最为普遍的点缺陷<sup>[95]</sup>。但是另一方面,也有第一原理相关理论提出,尽 管在富 Sb 环境下生长,InSb 薄膜中仍具有非常可观的 Sb 空位 (Sb vacancy, V<sub>sb</sub>)数目<sup>[96]</sup>。在此三种 InSb 的点缺陷中,虽然 Sb<sub>In</sub> 为施主,但因为已有文献报 道 Sb<sub>In</sub> 相关的 PL 特征能量为 0.211 eV<sup>[97]</sup>,因此 Sb<sub>In</sub> 主要表现为禁带中的束缚 态。而对于空位缺陷,紧束缚理论计算表明,V<sub>In</sub> 作为类受主态的束缚能级, 处于价带顶以上 0.05 eV 处的位置;而 V<sub>Sb</sub> 表现为导带中的共振能级,其位置 在导带底以上 0.34 eV 处<sup>[98]</sup>。这些参数与我们 PR 光谱所获得的近带边缺陷能级 位置相距甚远,所以 InSb 薄膜中的近带边共振能级不应当来源于生长过程的自 缺陷。在 InSb 薄膜中,类氢施主和等电位缺陷均具有非常小的束缚能,很容易 在载流子屏蔽效应的作用下进入扩展态形成共振能级<sup>[87,88]</sup>,因此很有可能成为 近带边共振能级的来源。在 InSb 薄膜的 MOCVD 生长过程中,由于所采用的源 材料为 TMIn 和 TMSb,碳原子 (carbon, C) 和氢原子 (hydrogen, H) 被认为主要的残余物质。因此,在 InSb 薄膜中,C 原子占据多余的 V<sub>In</sub> (C<sub>In</sub>) 和/或 H 间隙位 (H interstitial, H<sub>i</sub>) 都会形成类氢施主,从而可能形成导带中的施主共振能级。而 H<sub>i</sub> 和 C<sub>Sb</sub> 的复合物会形成等效的等电位缺陷,从而可能导致受主共振能级。

综上所述,在基于步进扫描 FTIR 变温 PR 光谱技术所获得的 InSb 近带边缺陷电子能级结构图像中,所观察到的 2 个位于导带内的施主共振能级、1 个位于价带内的受主共振能级和 1 个禁带中的受主束缚能级(能级位置分别如图 4.4 所示)可能主要来自于 MOCVD 生长过程的非故意掺杂。这就意味着,在后续的分子束外延技术所生长的 InAs/GaSb 的异质类 InSb 界面中,这些共振态能级很有可能不会光谱中出现。反而是形成了带隙中深能级的反位或者空位的自缺陷,虽然未被 PR 光谱所探测,但其很有可能在 InAs/GaSb 异质结构中形成非辐射复合通道,从而影响材料的光电特性。

# 4.2 PL 分析类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格退火温度效应

在利用变温 PR 获得 InSb 薄膜带边能态结构初步认识的基础上,我们对 类 InSb 界面 InAs/GaSb II 类超晶格的快速退火温度的优化进行变温、变激 发 PL 光谱研究。正如前文所述, InAs/GaSb 超晶格具有易于外延生长、面均 匀性好和等效禁带宽度便于调控等优点,而且原则上类 InSb 的界面结构有助 于超晶格的应变补偿和晶格质量提升<sup>[84]</sup>,但是在实际的超晶格 MBE 生长过程 中,通常超晶格的生长条件并非完全处于 InAs、GaSb 和类 InSb 界面的最优生 长窗口。尤其是对于仅有分子层厚度的界面结构,实际生长条件通常与其最优 生长条件有一定的偏差,这势必使得超晶格内部产生一定的缺陷。对于超晶格 的类 InSb 界面,虽然可能不存在 MOCVD 生长所引入的非故意缺陷,但其反位 或者空位等缺陷却明显增加,从而影响超晶格相关的红外器件的光电性能。因 此,为优化材料的晶格质量和光学性能,超晶格需要采取一定的后处理程序以 降低内部缺陷和精确控制界面特性[99]。其中已有文献报道退火处理可以降低材 料的缺陷浓度和提高载流子的寿命[100];但是也有文献报道退火影响Ⅱ类能带 半导体的界面结构稳定性,尤其是对于两侧没有共同阳离子和阴离子的异质界 面<sup>[101]</sup>。为此,我们有必要深入探索 InAs/GaSb 超晶格退火处理的内在机制,以 期形成对超晶格退火处理关键参数的掌控和理论模型的参考。

InAs/GaSb 超晶格的界面成键类型、粗糙度和原子互扩散等已有 Raman 光 谱<sup>[82]</sup>、截面 STM<sup>[24]</sup> 等实验结果的报道;也有理论模拟计算指出,超晶格的电 子能带结构不仅依赖于周期结构,还受到界面类型和厚度的重要影响<sup>[12]</sup>。对 于 GaSb 衬底上生长的类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格,在外延层与衬底晶格常 数相同的情况下,界面的导带底和轻空穴价带顶分别介于 InAs 和 GaSb 的相应

43

能级之间,而界面的重空穴价带顶则比 InAs 和/或 GaSb 的更高<sup>[27]</sup>,从而形成 的电子能带结构如图 4.5 所示。可见界面的导带底对第一电子微带(图 4.5 中 的 1e) 仅存在很弱的局域作用,所以类 InSb 界面很有可能成为 1e 的局域电子 热逃逸通道。如果类 InSb 界面的晶格质量足够好,则有可能在界面处发生辐射 复合跃迁,但是实际上由于界面通常并非在最优条件下生长,其具有很多的非 辐射复合缺陷,很有可能成为超晶格电子热逃逸的重要非辐射复合通道。对于 实际的 InAs/GaSb 超晶格,界面严重依赖于界面控制和原子互扩散<sup>[24]</sup>,很容易 形成三元甚至四元的合金结构而非简单的二元 InSb,尤其是受到退火处理影响 的超晶格。由此退火处理超晶格的电子能带结构很有可能严重偏离理论模拟结 果<sup>[102]</sup>,从而不可避免地导致材料质量和器件性能的变化。



图 4.5 类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的电子能带结构示意图。其中CBE和VBE分别表示导带边和价带边,H和L表示重、轻空穴,1e和1hh表示第一电子微带边和第一重空穴微带边。

由于在表征低维半导体的能带结构和光学性质方面的优势<sup>[78,83,103]</sup>,PL 被选择作为 InAs/GaSb 超晶格退火效应的研究手段。相比于 Raman 光谱和截面 STM 技术,PL 光谱一方面更为直接地获得能带结构和光学性质的信息,另一方面其表征范围为几十到几百微米的尺度,与红外探测器件单元的尺度相仿,从而更有效地预测和反馈超晶格材料在红外探测器件应用的性能。在此之前,已有关于 InGaAs/GaAs 量子阱变温 PL 光谱演化的报道表明 PL 光谱的变化 依赖于电-声子相互作用和猝灭激活能量,其中后者对应着电子热逃逸前、后的能级差异<sup>[104]</sup>。尽管此前己有一些关于 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 研究,但均未涉及到 PL 宽度和强度的演化<sup>[105,106]</sup>,超晶格变温 PL 的系统研究尚未建立。因此,我们在本部分对不同退火温度的类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格进行变温 红外 PL 研究,利用 PL 能量、宽度和积分强度的演化信息探究 InAs/GaSb 超晶格的界面特性。

为保证不同退火温度样品的可靠对比性,我们选择一个在 GaSb(001) 衬底

上 400 °C MBE 生长的 100 周期 (InAs)<sub>9</sub>/(GaSb)<sub>12</sub> 超晶格 (9-ML 的 InAs 和 12-ML 的 GaSb, 1 ML 约为 0.3 nm) 作为基本样品<sup>2</sup>。在这个基本样品的生长过程中,为了补偿应变和抑制 InAs-on-GaSb 界面的类 GaAs 界面的产生,在 InAs 和 GaSb 层的交变处均插入 1 ML 的 InSb 层。然后将基本样品切成 4 片,其中 1 片保持不变并标注为原生样品 (as-grown),其他 3 片进行退火处理。退火过程如下:退火之前先在表面沉积一层 SiO<sub>2</sub> 以避免退火过程中表面 As 原子的热缺失<sup>[107]</sup>,然后 3 片退火样品置于 N<sub>2</sub> 环境中分别以 450,470 和 500 °C 的温度进行 1 分钟退火。样品按退火温度被分别标记为 RA450, RA470 和 RA500。最后在 PL 测试之前利用 HF 溶液去除表面的 SiO<sub>2</sub>。

# 4.2.1 变温 PL 实验结果

原生样品的 77 K PL 光谱如图 4.6 (a) 的点划线所示。光谱中约 0.29 eV 处的 凹陷来自于光谱测试系统光路的大气环境吸收,系统光路的传递函数如图中的 红色实线所示。大气吸收特征的存在使得 PL 光谱的能量、宽度和积分强度的确 定受到影响。为消除大气干扰,利用实验所得的 PL 谱对测试系统光路的传递 函数进行归一化处理,其结果如图 4.6 (a) 的黑色实线所示。可见大气对 PL 谱



图 4.6 (a) 原生 InAs/GaSb 超晶格的 77 K PL 光谱(点划线)及其对大气吸收 函数(红色实线)的归一化(黑色实线); (b) 原生和退火的 InAs/GaSb 超晶格 的 77 K 归一化 PL 光谱; (c) 原生 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 光谱。

约 0.29 eV 处的干扰得到消除,从而保证了超晶格 PL 光谱半高宽和积分强度的

<sup>2</sup>退火系列样品由本所红外成像材料与器件重点实验室的陈建新研究员课题组提供。

可靠性。图 4.6 (b) 显示了原生和退火 InAs/GaSb 超晶格在 77 K 的归一化 PL 光 谱。显然,几个样品的 PL 谱强度及其在 0.28 eV 处的峰位几乎不受退火温度影响,而 PL 谱的 FWHM 则随着退火温度的升高仅有略微的增宽,这表明在退火过程中超晶格的外延结构并未热弛豫或者受到破坏。

为研究退火温度导致超晶格的微妙变化,我们对 InAs/GaSb 超晶格进行变 温 PL 实验。首先对所有原始 PL 光谱进行测试系统光路传递函数的归一化从 而得到不受大气干扰的 PL 光谱,其中原生样品的 77-290 K 变温 PL 谱如图 4.6 (c) 所示。随着温度的升高,PL 谱的峰位由 77 K 的 0.28 eV 单调红移至 290 K 的 0.24 eV;同时 PL 的强度在这个温度范围内单调衰减到原来的 1/30,这表 明此温度范围内 PL 的发光主要来源于第一电子微带和第一重空穴微带之间的 等效带隙光学跃迁<sup>[27]</sup>。PL 光谱的非对称性主要是由于 77 K 以上温度的载流子 在超晶格的微带中具有一定的热分布,因此我们可以将此温度范围内的超晶 格 PL 光谱当做单一过程进行处理<sup>[78]</sup>。



图 4.7 原生和不同退火温度 InAs/GaSb 超晶格 PL 光谱能量 (a) 和 FWHM (b) 的 温度演化。为便于显示,退火样品的数据点做了相应平移。

其中一种去除载流子热分布效应对 PL 光谱影响的经验方法是将 PL 谱的峰 位能量减去 k<sub>B</sub>T/2,其中 k<sub>B</sub> 为玻尔兹曼常数<sup>[108]</sup>。图 4.7 (a)和 (b)分别显示了原 生和退火 InAs/GaSb 超晶格变温 PL 能量和 FWHM 的温度演化,其中为便于显 示,退火样品的数据点做了如图所示的平移。在测试温度范围内,PL 能量红移 了约 40 meV 而 FWHM 增宽了约 30 meV。PL 能量和 FWHM 的温度演化可以采 用基于声子 Bose-Einstein 分布的电-声子相互作用模型予以描述<sup>[109]</sup>,

$$E(T) = E_0 - 2a/(e^{\epsilon/k_B T} - 1),$$
  

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + 2b/(e^{E_{LO}/k_B T} - 1),$$
(4.2)

其中  $E_0$  和  $\Gamma_0$  为与温度无关的量。由于声学声子和光学声子均参与了 PL 光谱 能量的温度红移,而仅有纵光学 (longitudinal optical, LO) 声子参与了 FWHM 的 温度增宽,所以  $\epsilon$  表示的是声学声子和光学声子的综合平均能量而  $E_{LO}$  则 表示 LO 声子的能量。参数 a 和 b 分别表示相应的电-声子相互作用强度。利 用式 (4.2) 对实验数据的拟合结果如图 4.7 的实线所示,同时拟合所得参数在 表 4.2 中列出。可见,(i) 所有的  $\epsilon$  均在 20.0–24.0 meV 的能量范围内,与相应 的  $E_{LO}$  能量对比偏小 ( $E_{LO}$  在 24.2–27.5 meV 之间);(ii) 原生样品具有最大 的  $\epsilon$  和  $E_{LO}$ ;(iii) 原生样品也具有最大的 a 和 b。

表 4.2 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 的能量、FWHM 和积分强度的温度演化拟 合参数。其中 a,  $\epsilon$ , b,  $E_{LO}$  和  $\Delta E_i$  的单位均为 meV, 而  $C_i$  无量纲。

		As-grown	RA450	RA470	RA500
Е	а	36.7	30.6	28.0	32.6
	$\epsilon$	24.0	20.8	20.0	22.6
Γ	b	35.3	35.2	32.0	34.4
	$E_{\rm LO}$	27.5	25.2	24.2	26.6
Ι	$C_1$	30.52	5.83	5.73	2.74
	$\Delta E_1$	40.49	23.32	16.98	11.35
	$C_2$	172.89	153.70	212.85	286.60
	$\Delta E_2$	85.26	80.50	74.71	79.38

PL 的积分强度 *I*(*T*) 与光生载流子的浓度紧密相关。光生载流子的布居 与 PL 跃迁的关系可以采用速率方程予以描述:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau^r} - \sum_{i=1}^m \frac{n}{\tau_i^{nr}}, \qquad (4.3)$$

其中 n 为少子浓度,G 为光生载流子产生率,m 为非辐射复合通道数目, 而 τ<sup>r</sup> 和 τ<sup>m</sup><sub>i</sub> 分别为载流子在辐射复合和第 i 个非辐射复合通道的复合寿命。非辐 射复合依赖于温度,可以采用激活能 ΔE 描述,

$$\tau_i^{nr}(T) = \tau_i^{nr}(0) \exp(\Delta E/k_B T),$$

在稳态条件下, PL 强度正比于  $n/\tau$ 。所以, PL 强度的温度热猝灭可以表达为

$$I(T) = I_0 / (1 + \sum_{i}^{m} C_i e^{-\Delta E_i / k_B T}), \qquad (4.4)$$

其中 I<sub>0</sub> 为饱和强度, C<sub>i</sub> 反映第 i 个非辐射复合通道与辐射复合通道的复合速率 比。根据式(4.4),采用最小二乘法对变温的 PL 强度演化进行拟合,其结果如 图 4.8 (a) 所示,拟合所得参数也列出在表 4.2 中。拟合过程中,在变温 PL 强度 猝灭的温度范围内忽略辐射复合寿命与温度的依赖关系。拟合结果显示需要两 个非辐射复合通道才能得到较好的数据拟合结果。两个非辐射复合通道对 PL 强 度的猝灭贡献比值被定义为

$$\gamma(T) = C_1 / C_2 \cdot e^{(\Delta E_2 - \Delta E_1)/k_B T},$$
 (4.5)

根据表4.2 拟合参数, γ 与温度的演化关系如图4.8 (b) 所示。77 K 时所有样品 第1 非辐射复合通道均占主导地位。但在室温,退火样品第2通道占主导而原 生样品则是两个通道的贡献几乎等价。对于原生,RA450,RA470 和 RA500 样 品,两个通道的贡献等价所对应温度分别为298,202,185 和168 K。



图 4.8 (a) 原生和退火 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 积分强度演化。为便于显示,退火样品的强度做了向上平移。(b) 第 1 和第 2 非辐射复合通道对 PL 强度 猝灭的贡献比值  $\gamma$  与温度的关系。水平线为  $\gamma = 1$  的辅助线。

# 4.2.2 超晶格界面原子交换模型

在理解不同退火温度 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 演化图像之前,需要注意到的事实是: (i) 样品生长时我们在 InAs/GaSb 超晶格基本样品的界面处人为插

入了 1 ML 的 InSb 层; (ii) InAs, InSb, GaSb 和 GaAs 在布里渊区 Γ 点的 LO 声 子能量分别约为 30, 24, 29 和 35 meV<sup>[110]</sup>; (iii) 声子对电子产生的影响远大于 对空穴所产生的影响<sup>[4]</sup>,同时由于超晶格的 II 类能带结构,GaSb 的光生电子 在 PL 跃迁之前穿过界面弛豫至 InAs 层中<sup>[111]</sup>; (iv) 已有文献报道在 InAs/AlSb 中 通过 Raman 散射和 x 射线衍射技术在界面处观察到退火导致的 Sb/As 原子交 换<sup>[112]</sup>,同时也有理论预言 InAs/GaSb 超晶格在 375 °C 以上极有可能在界面 1–3 ML 的范围内同时存在 Sb/As 和 In/Ga 的界面原子交换<sup>[26]</sup>。



图 4.9 InAs/GaSb 超晶格 450 或 470°C (a) 和 500°C (b) 退火的界面 Sb/As 和 In/Ga 原子交换的示意图。方框表示 PL 过程中的主要电-声子相互作用区域, 阴影部分为最终的原子交换状态。

在原生的超晶格中,变温 PL 实验所得的 LO 声子能量 E<sub>LO</sub> 与 InAs 的 LO 声子能量 E<sub>LO</sub> 与 InAs 的 LO 声子能量 E<sub>LO</sub> 存在一定的差距,这说明电-声子相互作用主要发生在 InSb 界面和 相邻部分 InAs 层的区域。如果忽略可能存在的应变导致的声子能量变化,根据 E<sub>LO</sub> 的线性插值,可估算得参与电-声子作用的 InAs 区域厚度为 InSb 界面层的 1.4 倍。这也就意味着,影响等效带隙 PL 跃迁的电-声子相互作用主要发生在 InSb-GaSb 界面 InAs 侧的 2.4 ML 亚层内。

超晶格的 *E*<sub>LO</sub> 随着退火温度的变化也反映了界面的原子交换。在 450 和 470 °C 的退火温度, *E*<sub>LO</sub> 降低并逐步接近 *E*<sup>InSb</sup>,说明界面存在 Sb/As 的原子互 交换,如图 4.9 (a) 所示: InAs 的 As 原子与 InSb 的 Sb 原子进行交换,然后界 面的 As 原子进一步与 GaSb 的 Sb 原子交换,从而导致了 PL 跃迁区域内界面处 的模糊化和等效 InSb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 界面的形成。对比 *E*<sub>LO</sub> 和 LO 声子能量线性插值的 结果,RA450 和 RA470 的 PL 跃迁区域的 As 组分分别被估算为约 0.2 和 0.03。 在 500 °C 的退火温度,*E*<sub>LO</sub> 反向增加,表明此时界面除了 Sb/As 交换,还存

在 In/Ga 原子交换,如4.9 (b) 所示,这使得界面进一步模糊,并在 PL 电-声子相互作用区域形成了等效 In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Sb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>。由于 470°C 退火时 x 已降低至 0.03,可近似为 0,所以 y 被估算为 0.48。本部分工作的超晶格退火温度比理论预测的 375°C 大得多<sup>[26]</sup>,其原因可能是原生样品已经是在 400°C 下生长所得。以上实验结果表明,等效禁带 PL 跃迁的电-声子相互作用主要发生在原本 InSb-GaSb 界面相邻的 InAs 侧区域内;450,470 和 500°C 的快速退火分别在此区域内形成了等效的 InSb<sub>0.8</sub>As<sub>0.2</sub>,InSb<sub>0.97</sub>As<sub>0.03</sub> 和 In<sub>0.52</sub>Ga<sub>0.48</sub>Sb。这个结果也与表 4.2 中  $\epsilon$  的退火温度演化趋势相一致。另外,如图 4.9 所示,随着原子交换的发生,类 InSb 界面进一步模糊,但是进入 GaSb 层的交换原子不处于电-声子相互作用区域,其主要影响重空穴的性质,因此对变温 PL 的影响并不明显。

*a*和*b*表示相应的电-声子相互作用强度,与电-声子矩阵元和声子的态密 度有关。它们随着退火温度的演变表明 RA450 和 RA470 中相互作用的降低 和 RA500 中相互作用的重新增大。其内在机制与下列因素/现象有关:(i) 较 优的退火温度有利于降低超晶格的缺陷和界面粗糙度,从而使得缺陷和界 面粗糙相关的局域声子模降低;(ii) 退火导致的界面原子交换导致了界面声 子模发生改变;(iii) *b* 与 Fröhlich 耦合常数 C<sub>F</sub> 有关<sup>[113]</sup>,其正比于 *E*<sup>1/2</sup><sub>LO</sub>。对 于 450 和 470 °C 的退火,缺陷和界面粗糙相关的局域声子模降低明显,同时 如前所述界面的原子交换降低了界面的 LO 声子能量。这两种效果共同导致 了 *a* 和 *b* 的逐步降低。而另一方面,对于 500 °C 的退火,虽然缺陷和粗糙度相 关的局域声子模得到抑制,但是 LO 声子能量反向增加(表4.2),二者共同作 用下电-声子相互作用反弹。值得注意的是,*a* 和 *b* 的退火温度变化与 *E*<sub>LO</sub> 的变 化相符得很好,也为退火导致界面原子交换的分析提供独立的支持。

 $\Delta E_2$ 表现出与  $E_{LO}$  相似的退火温度演化特性,但  $\Delta E_1$  随着退火温度的升高 而单调降低。决定 PL 强度猝灭激活能的因素主要为: (i) 由于超晶格各层内部 缺陷导致的 PL 强度温度猝灭,载流子在变温过程中克服猝灭能量,从而被非辐 射复合通道俘获; (ii) PL 强度被界面非辐射复合通道所猝灭,此时猝灭激活能 对应着超晶格结构(图4.5)中载流子由第一电子微带到界面导带的热逃逸。超 晶格各层内部的缺陷随着退火温度而发生迁移和变化,而且缺陷相关的非辐射 复合通道通常在较低温度下被激活,因此 InAs/GaSb 超晶格中的第1 猝灭通道 被认为与缺陷相关。退火有助于降低缺陷浓度,从而一方面导致了相应非辐射 复合能量的变化,对应着  $\Delta E_1$  的单调降低,另一方面降低了该非辐射复合通道 对 PL 强度猝灭的贡献,对应表 4.2 中  $C_1$  的逐步降低。对于第2 热猝灭通道, 由于其激活能的退火温度演变类似于通过 LO 声子能量所得到的第一电子微带 和最低势垒的能量差距演变,因此其被归因于微带电子至最低势垒的热逃逸过 程,所以  $\Delta E_2$  对应着第一电子微带和类 InSb 界面导带底的能量差距。由此可

50

见, $\Delta E_2$ 的退火温度变化也包含了前述的界面原子交换的影响:低温退火时界面由 InSb 转变为 InSb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>,从而导致热逃逸降低;高温退火界面由 InSb 转变为 InSb 有变为 In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Sb 而使得热逃逸能增加。这个结果支持了前面关于 PL 电-声子相互作用区域的等效 InSb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 和/或 In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>Sb 界面的讨论。

由于界面电子能级决定了载流子由第一电子微带到界面的热逃逸能力,因此界面对 InAs/GaSb 超晶格的高温特性非常重要。尤其是对具有薄 InAs 层厚度的超晶格,因为其第一电子微带的最低势垒是类 InSb 界面的导带边。界面层 As 组分的增加降低了界面电子能级,导致了热猝灭能的降低和局域电子热逃逸的增强;而类 InSb 界面中 Ga 组分的增加则提高界面电子能级和抑制电子热逃逸。但是由于发生 Sb/As 交换的温度低于发生 In/Ga 交换的温度,因此当大规模的 In/Ga 原子交换发生时,多重的原子交换使得界面模糊并导致更多的晶格无序。这样界面带阶的准直受到破坏,从而降低超晶格光电器件的性能。这种情况对于短周期的 (InAs)<sub>9</sub>/(GaSb)<sub>12</sub> 结构更为严重,因为 (InAs)<sub>9</sub>/(GaSb)<sub>12</sub> 超晶格的界面层厚百分比至少为 8.6%。从结构的角度,界面带阶的非准直性使得超晶格等效于 (InAs)<sub>9±δ1</sub>/(GaSb)<sub>12±δ2</sub> 结构。当非准直性严重时,甚至可能影响超晶格的基本周期结构。对于本部分工作中的 InAs/GaSb 超晶格,77 K 的 PL 谱非常相似,说明退火过程中较短的退火时间(1 分钟)所导致的多重原子交换并不严重,周期结构未受到明显影响。这也从另一方面说明,精确控制超晶格的界面不仅有利于晶格的应变补偿,更有助于超晶格能带结构和光学特性的优化。

相比于原生样品,RA450样品  $C_2$  的降低表明界面非辐射复合速率的降低,这与此前退火 InAs/GaSb 超晶格的寿命研究结论一致<sup>[100]</sup>;而 RA470和 RA500中  $C_2$  的反向增加则是来自于界面原子交换所产生的界面晶格无序<sup>[114]</sup>。不同退火 温度所导致的非辐射复合速率的变化可通过变激发 PL 的强度演化得以验证。 图 4.10 (a)显示了原生 InAs/GaSb 超晶格在 20–340 mW 范围内的变激发 PL 光 谱。同样地,为消除大气干扰,光谱已对系统光路传递函数进行了归一化。在 此激发功率范围内,PL 的峰位几乎不变,表明即使在 340 mW 样品仍未有激光 加热效应。几个样品的变激发 PL 积分强度演化如图 4.10 (b) 所示,其中为便于显示退火样品强度做了向上移动。对于所有的样品,变激发的积分强度演化均可由不同 k 值的  $I \propto P^k$  关系拟合<sup>[115]</sup>,其拟合结果和相应的 k 值均在图中示出。

原生样品表现出最大的 k 值 (1.44),而退火样品 RA450, RA470 和 RA500 的 k 值分别为 1.37, 1.39 和 1.42。由于超晶格中等效带隙 PL 跃迁过程主要决定于光生载流子浓度,所以当复合过程完全为辐射复合时 k 应为 1,完全为非辐射复合时 k 应为 2<sup>[115]</sup>。由此可见,RA450 样品非辐射复合速率降低,表明 450°C 退火有效降低缺陷浓度。而 RA500 样品中 k 值的反向增加则与新增的界面晶格无序有关,这与变温 PL 强度的演化结果一致。值得注意的是,对

51



图 4.10 (a) 原生超晶格的变激发 PL 光谱。(b) 原生和退火 InAs/GaSb 超晶格 在 77 K 的变激发 PL 强度演化。为便于显示,退火样品强度做了向上移动。分 段线表示 *I* ∝ *P*<sup>k</sup> 的拟合结果。

于 InAs/GaSb 超晶格,(i) 虽然由于各层之间的强耦合形成载流子微带,但是影 响 PL 跃迁的电-声子相互作用主要位于界面附近的区域内,因此可以根据超晶格的等效声子能量窥探多元界面的特性;(ii) 超晶格 PL 强度的高温热猝灭非辐射复合是由于电子的第一电子微带到界面电子能级的热逃逸,强度猝灭激活能可表征界面能级的相对位置。

通过对不同退火温度类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的变温 PL 光谱研究, 我们阐明了退火温度所导致的界面原子交换和界面非辐射复合通道的内在机 制。在超晶格的快速退火过程中,退火温度是一个重要的控制参数。较低的退 火温度(450和470°C)使得界面发生 Sb/As 原子交换,较高的温度(500°C) 则额外激活界面的 In/Ga 原子交换。退火温度也改变电-声子相互作用的强度和 非辐射复合速率。450°C 的退火温度得到了超晶格较低的非辐射复合速率。这 部分工作表明,在利用退火方法优化 InAs/GaSb 超晶格质量时,需要兼顾原子 交换导致界面性能下降的负效应,从而选择合适的退火条件。鉴于此,我们也 证明了变条件红外 PL 也可作为 II 类超晶格界面演化分析的有效手段。

# 4.3 磁光-PL 研究不同界面类型 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱

II 类 InAs/GaSb 超晶格的 InAs 层厚增加有助于等效带隙的明显降低。在长 波和甚长波红外器件相关的超晶格材料中,类 InSb 界面对外延层张应变的有效

补偿优势得到了充分的体现。但是对于应用于中波长红外(如 3 µm 附近)光电 器件的 II 类 Sb 化物半导体,其并不需要很厚的 InAs 层厚来对等效带隙进行调 控。因此在此种情况下,类 InSb 和类 GaAs 界面都有可能在材料系统的能带结 构和光电跃迁中扮演重要的角色。本部分工作将对比研究类 InSb 和类 GaAs 界 面 InGaSb/InAs/AISb 量子阱的磁光-PL 特性。InGaSb/InAs/AISb 量子阱相对 于 InAs/GaSb 超晶格在 3 µm 波长附近更具有实际应用价值。作为中波红外带间 级联激光器 (interband cascade laser, ICL) 的主要活性材料, InGaSb/InAs/AlSb 量 子阱已经获得了国内外大量的关注和兴趣<sup>[23,116,117]</sup>。类似于 InAs/GaSb 超晶 格, InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的 InAs 层导带底位于 InGaSb 层价带顶之下,形 成 II 类能带结构。但与 InAs/GaSb 超晶格所不同的是,作为 ICL 的重要活性材 料,我们不仅需要关注其等效禁带宽度的精确控制,更需要关注其受激载流 子辐射复合的能力。目前已有基于 II 类 Sb 化物半导体的理论计算模拟表明, 类 InSb 和类 GaAs 的界面类型不但影响 II 类体系电子能带结构,还影响其中 的 II 类载流子光学跃迁特性[12,27]。这意味着, InGaSb/InAs/AlSb 量子阱中不同 的界面类型可能具有不同的载流子光学跃迁机制,界面设计和控制有望成为 实现基于 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的高性能 ICL 的重要途径。为此,我们需要 对 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱界面相关的跃迁机制进行深入的认识和理解,以期 为该材料和器件的设计和制造提供理论参考。

由于 PL 光谱所反映的载流子辐射复合特性与 ICL 等发光器件的发光性能 之间具有非常紧密的关联性<sup>[77,83]</sup>,通过研究低维半导体 PL 光谱与某一特定外 界条件(如外加磁场等)的演化规律可以深入认识半导体载流子和界面相关的 特性<sup>[76,118]</sup>,我们选择磁光-PL 作为研究 InGaSb/InAs/AISb 量子阱界面类型与电 子跃迁机制关系的技术手段。红外波段磁光-PL 的报道很少<sup>[86]</sup>,其技术困难主 要是,如何在消除环境黑体辐射的前提下仍保持足够的光谱信噪比和谱分辨 率<sup>[44,45]</sup>。为解决这个难题,Stotz 和 Thewalt 在研究 InSb 的磁光-PL 特性时不惜 将整个光路系统置于足够低温度的环境下<sup>[86]</sup>。基于我们实验室所建立的红外调 制 PL 系统在红外波段的信噪比和谱分辨率优势,本部分工作我们将利用基于 步进扫描 FTIR 光谱仪的磁光-红外 PL 研究 InGaSb/InAs/AISb 量子阱不同界面类 型对载流子特性的影响,并建立模型解释类 InSb 和类 GaAs 界面对量子阱的磁 光-PL 演化行为。

#### 4.3.1 样品描述和实验细节

我们采用 MBE 技术在 Te 掺杂的 GaSb(001) 衬底上以 460°C 的生长温度生长两个不同界面类型的 In<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.71</sub>Sb/InAs/AlSb 多量子阱<sup>3</sup>。两个量子

<sup>3</sup>样品由中国科学院半导体研究所的牛智川研究员课题组提供

阱均包括 15 个周期,其中每个周期的结构为: 5-nm AlSb/2-nm InAs/3.5-nm In<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.71</sub>Sb/2-nm InAs/5-nm AlSb。为避免量子阱表面氧化导致的性能衰退,在 多量子阱的表面再另外沉积一层 50 nm 的 GaSb 薄膜。为便于区分,类 InSb 界 面的样品被标记为样品 A 而类 GaAs 界面的样品被标记为样品 B。在生长过程中 利用 MBE 快门的转换次序在样品 A 和样品 B 的 InAs 和 InGaSb 交界处实现均匀 的类 InSb 和类 GaAs 界面,而两个样品的 InAs 和 AlSb 的界面均被生长成随机 混合界面。为详细说明,以样品 A 为例,其生长过程如图 4.11 所示, InAs 和 In-GaSb 间类 InSb 界面的生长过程具体地描述为:对于 InGaSb-on-InAs 界面,先 进行 2 s 的 In 沉积然后进行 5 s 的 Sb 沉积;而对于 InAs-on-InGaSb 界面,则先 进行 5 s 的 Sb 沉积然后进行 2 s 的 In 沉积。其中 2 s In 沉积的主要目的是为了避 免界面的 Sb/As 原子互交换。至于 InAs 和 AlSb 间的混合界面,则是对 InAs-on-AlSb 界面依次采用 3 s 的 Sb 沉积和 3 s 的 As 沉积; 而对于 AlSb-on-InAs 界面, 则采用与 InAs-on-AlSb 界面相反的沉积顺序。在样品 B 生长过程中采用类似机 理的 MBE 快门次序实现均匀的类 GaAs 界面<sup>[23]</sup>。磁光-红外 PL 实验采用前述的 步进扫描调制 PL 技术及装置(图 3.2), 谱光学分辨率设为12 cm<sup>-1</sup>。光谱扫描 记录时两个样品均以 Faraday 构型置于超导磁体的中心,同时样品温度通过连续 流液氦予以控制。



图 4.11 样品 A 其中一个量子阱的 MBE 生长次序示意图。箭头表示分子束外 延的方向。

# 4.3.2 局域态的磁光-PL 演化特性

样品 A 和样品 B 的 PL 能量与温度的演化规律已经在之前的文献中得到报 道<sup>[23]</sup>。两个样品 PL 能量的变温演化均表现出温度热致退局域现象:在 5-50 K 的温度范围内, PL 能量随温度升高逐渐蓝移,而在高于 50 K 的温度范围 内,PL 能量单调红移。这表明样品中的载流子在 5 K 处于局域态,而在 50 K 时 局域态则被热离化。为了解界面类型对载流子特性的影响,我们分别对两个样 品载流子的局域和非局域状态进行磁光-PL 演化规律研究。因此我们分别测试 5 K 和 50 K 下样品 A 和样品 B 的磁光-PL 光谱。



图 4.12 样品 A (a) 和 B (b) 在 5 K 下 0-10 T 的磁光-PL 光谱, 磁场变化间距均 为 0.5 T。点线分别指明 0 T PL 谱的峰位能量。

图4.12 的 (a) 和 (b) 分别显示了样品 A 和样品 B 在 5 K 条件下 0-10 T 范 围的磁光-PL 光谱。显然,在磁场范围内两个样品均只观察到一个 PL 特征。 在 5 K 的低温下,载流子的热分布可以忽略不计。但是由于载流子弛豫效应和 带边非完整性的存在,样品的 PL 光谱并不具有严格的洛伦兹-高斯对称线型, 而是表现出一定的低能带尾现象,这与先前文献所报道的其他量子阱体系所观 察到的现象相似<sup>[119,120]</sup>。由于考虑到图4.12 中所有的 PL 光谱均为单峰结构且 在 0-10 T 的范围内具有相似的线型,因此将 PL 光谱作为一个整体,并且定 义 PL 光谱质心位置所对应的能量作为样品的 PL 能量<sup>[118]</sup>,即 PL 能量被定义 为:

$$E_{PL} = \sum_{i}^{N} (I_{i}E_{i}) / \sum_{i}^{N} I_{i}, \qquad (4.6)$$

其中 N 为所选定范围 PL 谱的总数据点数, E<sub>i</sub> 和 I<sub>i</sub> 分别为第 i 个数据点的能量和强度。在图4.12 的能量范围内,0T时,样品 A 和样品 B 的 PL 能量分别为 0.389 和 0.401 eV,对应于 3.19 和 3.09 μm 的波长,这与在 InAs/GaSb 超晶格体系所得到的类 InSb 界面有助于等效带隙降低的结论相符<sup>[12]</sup>。样品 A 和样品 B 的 0 T PL 光谱的 FWHM 分别约为 10.9 和 11.0 meV,表明两个样品均具有很高的内部环境均匀性。晶格质量和光学质量具有很高的可比性,从而为下文的不同界面类型的对比研究奠定可靠的样品基础。在磁场升高至 10 T 的过程中,两个样品的 PL 能量均保持单调蓝移,表现出低磁场下类抛物线而高磁场下线性的演化行为,是典型的退磁移动现象。

磁场中的激子受到磁场洛伦兹效应和电子-空穴间库仑效应的共同作用:当 库仑作用占主导时,PL的退磁移动能量与磁场之间主要表现为抛物线关系;当 磁场效应占主导时,PL能量与磁场呈线性关系。因为需要考虑不同界面类型 对载流子分布的影响,II类量子阱载流子波函数的分布形式难以预测,因此为 便于数学描述,我们在磁场演变的过程中假定存在某一个临界磁场 *B<sub>c</sub>* 作为激 子磁场效应和库仑效应的分界点。当实际外加磁场强度小于该临界磁场时,电 子-空穴的库仑效应为主导因素,反之磁场效应为主导因素。所以,磁场强度依 赖的 PL 能量可以表达为<sup>[118]</sup>:

$$E = E_0 + \frac{e^2 \langle \rho^2 \rangle}{8\mu} B^2 \quad \text{for } B < B_c ,$$
  

$$E = E_0 - \frac{\hbar^2}{2\mu \langle \rho^2 \rangle} + \frac{\hbar eB}{2\mu} \quad \text{for } B > B_c ,$$
(4.7)

其中  $E_0$  为无磁场时的 PL 能量,  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  为平均激子波函数尺度,  $\mu$  为激子面内 有效折合质量。为保证式 (4.7) 在  $B = B_c$  处函数及其导数的连续性, 有

$$B_c = \frac{2\hbar}{e\langle \rho^2 \rangle} \,.$$

需要强调的是,式(4.7)的激子模型描述的是所有对退磁移动有贡献因素 的总体效应,因此其均能适用于局域和非局域载流子的情况。事实上,虽然这 个模型本身有很大的经验假设成分,但已在很多半导体体系中得到证明,其 中包括 I 类和 II 类光学跃迁的情况<sup>[118]</sup>。为了定量理解 II 类量子阱的类 InSb 和 类 GaAs 界面对退磁移动的影响,利用式(4.7)对两个量子阱 5 K PL 能量与磁场 强度的演化关系进行拟合,结果如图 4.13 所示。样品 A 和样品 B 的临界磁场强 度  $B_c$  分别为 2.3 和 1.8 T。另外所得到的平均激子波函数尺度  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  和面内有效 折合质量  $\mu$  的值分别在表 4.3 中列出。其中,样品 B 的  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  相比样品 A 的约 大 14%,而样品 B 的  $\mu$  值则比样品 A 的约大 9%。



图 4.13 5 K 下样品 A 和 B PL 能量随磁场的演化。实线为退磁移动拟合结果。

表 4.3 样品 A 和 B 在 5 和 50 K 下的平均激子波函数尺度  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  (单位: nm) 和面内有效折合质量  $\mu$  (单位:  $m_0$ )。

	5 K		50 K	
	$\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$	μ	$\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$	μ
Sample A	23.7	0.064	15.4	0.049
Sample B	27.0	0.070	16.6	0.051

在图4.12 中,两个样品的磁光-PL 除了表现出典型的退磁移动外,其 PL 强度也随着磁场的增加而单调降低。图4.14 的插图重现了样品 A 和样品 B 在共同基准线上的 0,5 和 10 T PL 光谱。显然,两个样品均具有磁致 PL 强度猝灭的现象。这体现出 II 类量子阱与 I 类量子阱之间载流子跃迁特性的明显区别。在 I 类能带结构的量子阱中,激子的电子和空穴通常表现为空间直接辐射复合,在磁场的作用下,激子半径随着磁场的增强而收缩,从而增强电子-空穴的波函数重叠几率,因此在 I 类量子阱中通常观察到磁致 PL 增强现象<sup>[121]</sup>。样品 A 和样品 B PL 强度与磁场的关系如图 4.14 所示,其中为便于对比,两个样品的磁光-PL 强度为别对相应的 0 T PL 谱进行归一化,归一化的比值作为图 4.14 的 纵轴。两个样品 PL 强度随磁场的变化均表现出相似的猝灭规律:在 0-2 T 范围,两个样品的磁光-PL 强度比值 *I*(*T*)/*I*(0) 由 100% 下降至约 97%,即下降率约为 1.5%/T;当磁场大于 2 T 时,两个样品的 *I*(*T*)/*I*(0) 下降率约为 5.4%/T;到 10 T 时,两个样品的 *I*(*T*)/*I*(0) 均约为 54%。由于样品 A 和 B 磁光-PL 的临界磁场强度 *B<sub>c</sub>*分别为 2.3 和 1.8 T,这种 2 T 之下 PL 强度猝灭较慢而高于 2 T 时猝灭较



快的现象可能与样品磁光-PL 的临界磁场强度  $B_c$  有关。

图 4.14 5 K 下样品 A 和样品 B 的 PL 强度与磁场强度的演化关系。其中所 有 PL 谱的强度对 0 T PL 强度进行归一。插图为两个样品在 0,5 和 10 T 下处于 同一基准线的 PL 谱,可以明显看出磁致 PL 猝灭现象。

# 4.3.3 非局域态磁光-PL 演化特性

为研究非局域态的磁光-PL 特性,在利用温度对样品载流子进行热离化的同时还需尽可能保证足够的光谱信噪比,因此我们将样品的温度设置为 50 K。此温度下样品的磁光-PL 谱如图 4.15 所示。与 5 K 的光谱相似,PL 谱仅可观察到一个峰位,因此也将其作为一个整体考虑。相比于 5 K 的光谱,两个样品的 PL 谱在 50 K 具有更好的对称性,这意味着带边非完整性导致的载流子局域已被热离化,此时的 PL 特征几乎完全来自于等效禁带宽度的发光。0 T 下,样品 A 和样品 B 的 PL 能量分别为 0.395 和 0.406 eV (对应波长分别为 3.14 和 3.06 µm),PL 谱的 FWHM 分别约为 18.1 和 15.5 meV。50 K 下 FWHM 的差别主要来自于量子阱中电-声子相互作用的贡献,这与前面退火 InAs/GaSb 超晶格界面电-声子相互作用的讨论相似。两个样品的磁光-PL 能量也具有单纯的退磁蓝移,其能量-磁场强度的关系如图 4.16 (a) 所示。

采用式(4.7)所描述的激子模型对两个样品 50 K 的退磁移动进行拟合,结果如图 4.16 (a)所示。所得样品 A 和样品 B 的临界磁场强度  $B_c$  分别为 5.5 和 4.7 T。相应  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  和  $\mu$  的结果也分别在表 4.3 中列出。相比于 5 K 的结果,样品 A 和样品 B 的  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$ 都相应缩小,其原因可能是由于热离化使得载流子在量子阱面内方向更易于漂移。另一方面,50 K 样品 A 和样品 B 的面内折合质量
分别为 0.049 和 0.051 $m_0$ ,均比 5 K 下相应的值小,也说明了载流子的局域离化 和面内自由度的增强。同时,注意到样品 B 的  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  仅比样品 A 约大 8%,样 品 B 的  $\mu$  比样品 A 的大 4%,即 50 K 下样品 A 和样品 B 之间  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  和  $\mu$  的差 异均比 5 K 下所对应的差异小。这意味着界面类型对磁光-PL 能量的影响受到温度的调控。

50 K 下两个样品 PL 强度与磁场的演化关系如图 4.16 (b) 所示。类似于 5 K PL 强度的处理,磁光-PL 分别对相应的 0 T PL 谱进行强度归一化。图 4.16 (b) 的插图显示了两个样品在 0,5 和 10 T 下 PL 谱的强度对比。显然,对于样品 B,其 PL 强度随着磁场的增强而单调下降,与 5 K 的 PL 强度演化 相似。其 50 K 下 10 T 的 *I*(*T*)/*I*(0) 约为 72%,比 5 K 下的高很多,说明磁 致 PL 猝灭现象得到缓解。具体地,样品 B 的 PL 强度在 0-5 T 范围内下降 至 92%,平均 PL 强度猝灭率为 1.6%/T;而在 5-10 T 范围内 PL 强度猝灭加 快,平均猝灭率为 4.0%/T。5 T 作为两段不同磁致 PL 强度猝灭率的分界点与 50 K 下样品 B 的临界磁场强度 (*B<sub>c</sub>* = 4.7 T) 相吻合。但是有意思的是,对于样品 A,50 K 下 PL 强度与磁场的演化关系明显不同于样品 B:其归一化 PL 强度 *I*(*T*)/*I*(0) 在 1 T 时下降到 93%,但在 1-5.5 T 范围内反向增强直至 117%,最后再次下降直到 10 T 时的 89%。样品 A 和样品 B 的非局域态磁光-PL 强度演化表明:在类 InSb 和类 GaAs 两种界面类型的 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱内,载流子表现出不同的 PL 跃迁机制。

#### 4.3.4 界面类型与磁光-PL 演化现象的解释

基于类 InSb 和类 GaAs 界面 II 类量子阱载流子局域态和非局域态的磁光-PL 实验结果,我们尝试解释界面类型相关的 PL 跃迁机制。根据 InAs/InGaSb II 类能带结构的基本特性:(i) 电子和空穴被分离在量子阱生长方向的不同空间 区域,(ii) InAs 和 InGaSb 界面处的波函数交叠最大,PL 过程可以描述为:在受 激电子和空穴分别弛豫至第一电子能级 (1e) 和第一重空穴能级 (1hh) 后,光生载 流子漂移至界面处结合成激子然后发生辐射复合。

此前的高分辨 x 射线衍射实验表明样品 A 和样品 B 分别存在 1.52% 和 1.23% 的压应变<sup>[23]</sup>。基于这一数据,利用模型-固体理论<sup>[68]</sup>估算样品 A 中 类 InSb 界面和样品 B 中类 GaAs 界面的带边结构,量子阱生长方向的带边结构如图 4.17 (a) 和 (b) 所示。在样品 A 中,界面的导带底位于 InAs 和 InGaSb 的 导带底中间,而价带顶则位于 InAs 和 InGaSb 的价带顶之上;在样品 B 中,相比于 InAs 和 InGaSb 的相应能级,界面的导带底最高,而价带顶最低。量子阱中 1e 和 1hh 能级的定性位置为根据包络函数近似理论估算所得。根据此带边结构,量子阱 1e 能级的电子均受到类 InSb 和类 GaAs 界面的排

59



图 4.15 样品 A (a) 和样品 B (b) 在 50 K 下 0-10 T 的磁光-PL 光谱, 磁场变化 间距均为 0.5 T。图中的点线分别指明 0 T PL 谱的峰位能量。

斥; 1hh 的空穴则被类 GaAs 界面所排斥但被类 InSb 界面所吸引。另一方面,考虑到量子能级 1e 和 1hh 对量子阱的等效层厚非常敏感,尤其是对于标称厚度仅有 2 nm 的 InAs 和 3.5 nm 的 InGaSb,所以界面的局部粗糙势必导致 1e 和 1hh 的能量涨落<sup>[24,83]</sup>。在 InAs 等效厚度较大的区域,1e 能量降低从而 对电子形成陷阱;同样地,在 InGaSb 等效厚度较大处的 1hh 形成空穴陷阱。由于 InAs/InGaSb 的 II 类能带结构,电子陷阱和空穴陷阱在量子阱面内方向也表 现出空间分离的特性,如图 4.17 (c) 所示。

5 K 下,电子和空穴被分别局域在相应的陷阱中。电子和空穴之间的距离受 到陷阱间距的限制,所以根据退磁移动所获得的平均激子波函数尺度  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  反 映的是电子陷阱和空穴陷阱之间的统计距离<sup>[118]</sup>,由此可得样品 A 和样品 B 的 统计陷阱间距分别为 23.7 和 27.0 nm,这也就意味着样品 A 中由于界面粗糙导 致的陷阱密度要比样品 B 的大。另一方面,面内折合质量  $\mu$  可以用于评估陷阱 的深度<sup>[122]</sup>。陷阱越深,局域效应越明显,则呈现出越大的折合质量。所以根据 表4.3 的数据,样品 B 中由于界面粗糙导致的载流子陷阱更深。两个样品此前



图 4.16 (a) 两个样品 50 K PL 能量对磁场的演化关系及其退磁移动拟合结果。(b) 50 K 下两个样品 PL 强度与磁场的关系,其中已对 0 T PL 谱进行强度归一化。插图为 50 K 下两个样品在 0,5 和 10 T 的 PL 谱。

的变温 PL 显示类 GaAs 界面样品具有更大的局域能量<sup>[23]</sup>,这与基于有效折合质量的判断一致。载流子陷阱的存在使得电子和空穴在面内也表现出空间分离效应,因此 5 K 下量子阱的磁致 PL 强度猝灭现象也可得到以下的解释。由于考虑到: (i) PL 强度依赖于材料中电子和空穴波函数的交叠程度; (ii) 在 Faraday 模式的磁场作用下,载流子的面内波函数随着磁场的增强而收缩,其波函数尺度可利用磁场长度估计,其中磁场长度<sup>[42,118]</sup>  $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$ ; (iii) 低温下载流子落于陷阱中,其中心位置难以在面内方向自由漂移,所以磁场增强导致了电子和空穴的波函数收缩,降低了电子-空穴之间的波函数交叠,从而降低了辐射复合速率和 PL 强度。这与 I 类跃迁的情况明显不同,因为在 I 类量子阱中阱层等效厚度大的区域对电子和空穴都形成陷阱,所以在面内方向上电子和空穴仍是空间直接关系,磁场的增强使得激子半径收缩从而增加载流子波函数的交叠<sup>[121]</sup>。实际上磁致 PL 强度猝灭已在很多 II 类能带结构的材料中被观察到,因此可作为空间分离 PL 跃迁的重要判据。

在 50 K,载流子被热离化至标称的 1e 和 1hh 能级,所以陷阱束缚作用被释



图 4.17 样品 A 的类 InSb 界面 (a) 和样品 B 的类 GaAs 界面 (b) 在生长方向的带 边结构示意图。(c) 是量子阱面内方向 1e 和 1hh 的示意图。图中箭头表示 PL 的 跃迁方向。

放。这也就使得相对于 5 K 的情况,50 K 下两个量子阱都具有较小的平均激子 波函数尺度 〈ρ<sup>2</sup>〉<sup>1/2</sup> 和面内折合质量 μ。但是量子阱中仍有部分载流子受到界面 粗糙的影响。InAs(或 InGaSb)等效层厚小的区域会形成电子(或空穴)的势 垒,从而在面内方向排斥相应的载流子。因此载流子在这些界面粗糙所导致的 势垒附近仍有可能保持面内电子-空穴空间分离的构型,如图4.17 (c)所示。这 样,样品 B 非局域态的磁致 PL 猝灭现象也可以得到解释,其相对于 5 K 表现出 较慢的猝灭率也说明了这个模型的合理性。但是样品 A 非局域态的磁光-PL 强 度演化具有非单调性,不能仅由载流子波函数的收缩予以解释。

考虑到在样品 A 中,(i) 类 InSb 界面的导带底比 InAs 层的高;(ii) 1e 的能级位置高于界面的导带底<sup>[23]</sup>,如图4.17 (a)所示,所以电子在类 InSb 界面的分布几率约为其在 InAs 层分布几率的 exp(-Δ*E*<sub>CBM</sub>/*k*<sub>B</sub>T),其中 Δ*E*<sub>CBM</sub> 正比于界面和 InAs 导带底的带阶能量。另一方面,在样品 A 中,类 InSb 界面的价带顶比 InGaSb 层的高,因此 1hh 的空穴倾向于在界面分布。在 5 K 下,电子倾向于分布在 InAs 层而空穴分布在 InGaSb 层和界面,PL 过程表现为 II 类跃迁,其强度猝灭可由前文解释。但在 50 K 下,一方面陷阱中的载流子被热离化,另一方面类 InSb 界面处的电子分布几率增强。由此所导致的结果是电子和空穴同时存在于类 InSb 界面中,这也就意味着在界面处出现 I 类 PL 跃迁,如4.17 (a) 的箭头所示。同时这也就意味着样品 A 退局域态的 PL 同时包含 II 类跃迁和 I 类跃迁的辐射复合速率随磁场的演化不同,

样品 A 磁光-PL 强度的非单调性演化可以归结为 II 类和 I 类 PL 跃迁的竞争: 在 0-2 T, I 类跃迁的磁致 PL 增强效果并不明显<sup>[121]</sup>, II 类跃迁占主导, PL 强 度略微降低;在 2-5.5 T, I 类 PL 跃迁显著增强<sup>[121]</sup>从而控制了磁光-PL 的整体 强度演化;在大于 5.5 T 的范围,一方面由于磁场大于样品 A 的临界磁场强 度 *B<sub>c</sub>*,导致 II 类 PL 跃迁的猝灭率大为增加,另一方面,由于 InSb 的电子有效 质量比 InAs 的小<sup>[58]</sup>,磁场增加时界面和 InAs 导带底的带阶能量 Δ*E*<sub>CBM</sub> 增大, 从而使得界面的电子分布几率降低,这也就使得 II 类跃迁导致的 PL 强度猝灭 重新占据主导。这种磁光-PL 强度演化的非单调性没有在样品 B 中出现,原因 主要是类 GaAs 界面对于电子和空穴都扮演势垒的角色,阻止了电子和空穴在界 面处的共存。

综上所述,通过红外磁光-PL,我们在类 InSb 和类 GaAs 界面的 II 类 In<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.71</sub>Sb/InAs/AlSb 量子阱中观察到与界面类型相关的磁致 PL 强度演化现 象,并且建立模型对不同的演化行为和 PL 跃迁机制予以解释。结果表明,量 子阱的局域态 PL 表现出生长方向和面内方向的空间分离电子-空穴辐射复合跃 迁;而对于非局域态的 PL,样品 B 依然表现出空间分离 II 类跃迁特性,但样 品 A 则表现出 II 类跃迁和 I 类跃迁共存的特性。其原因主要是由于界面类型的 不同带边结构对载流子的影响。这部分工作表明,尽管量子阱保持为 II 类能带 结构,但是类 InSb 界面的存在使得量子阱在界面处的 PL 过程为 I 类跃迁。

# 4.4 本章小结

本章利用红外调制光谱研究 III-V 族窄禁带锑化物的电子结构和界面特性。

通过变温 PR 光谱的研究表明, InSb 薄膜存在 2 个导带内的施主共振能级、1 个价带内的受主共振能级和 1 个禁带中的受主束缚能级。分析表明这些共振态能级可能与 MOCVD 生长过程中的非故意掺杂缺陷有关;而 InSb 薄膜的若干反位和空位自缺陷则可能形成非光学活性的禁带中能级。

对类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的退火温度优化进行变温/变激发的 PL 研 究,通过界面电-声子相互作用和 PL 强度热猝灭分析,建立起退火温度导致 界面原子交换和界面模糊化的唯像模型,并阐明相关界面原子交换和界面 非辐射复合通道的内在机制。结果表明,较低退火温度导致界面的 Sb/As 原 子互交换而较高退火温度则额外激活界面的 In/Ga 原子互交换。另外结果显 示 450°C 是获得较低非辐射复合样品的退火温度。这部分工作表明,界面作 为 InAs/GaSb 超晶格的重要(非)辐射复合通道,其晶格质量的优化是提升材 料光电性能的一个主要方向。

利用磁光-PL研究了 II 类 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱界面类型相关的载流子 跃迁机制。结果表明,两种界面量子阱的局域态 PL 均表现出生长方向和面内

63

方向的电子-空穴空间分离跃迁,但对于非局域态的 PL 跃迁,仅有类 InSb 界面的量子阱表现出 II 类跃迁和 I 类跃迁共存的特性。其原因主要是由于类 InSb 和 类 GaAs 界面的不同带边结构对载流子的影响。此部分工作揭示了载流子 II 类 跃迁机制与界面类型之间的联系,表明 ICL 材料 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的发 光特性受到界面类型的调控。

# 第五章 红外调制光谱研究 GaSb(Bi) 量子阱 秘掺入效应

由于半导体能隙宽度可控调节的需要,能够实现带隙宽度大范围变化的 III-V 族半导体一直是能带工程重点关注的材料体系<sup>[30]</sup>。稀 Bi 半导体是继稀 N 材料 的又一引人关注的半导体体系。类似于稀 N 材料的特性,Bi 与其他 V 族原子具 有较大的电负性差异,因此半导体中较低的 Bi 组分便可对材料电子能带结构产 生显著的影响。但与稀 N 材料中 N 掺入导致导带底变化所不同的是,稀 Bi 材 料被认为主要影响基质材料的价带。因此稀 Bi 材料为半导体的能带剪裁提供了 另一种选择,在改变电子能带结构的同时似乎对导带电子输运特性的影响并不 显著,有望应用于高速光电器件。

已有许多文献报道了稀 Bi 半导体电子能带结构相关的现象,并探索 了其内在物理机制及实际工程应用的可能性<sup>[31,123]</sup>。以当前研究较为系统 的 GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 半导体为例,(i)每 1% 的等电位 Bi 掺入可导致其带隙宽度收 缩 83-88 meV<sup>[32,123]</sup>,即 Bi 致带隙收缩率为 83-88 meV/%;(ii) GaAsBi 的光学 带隙宽度相对 GaAs 的表现出更为稳定的温度相关性<sup>[36]</sup>;(iii) GaAsBi 的 SO 能量 具有很大的弯曲率,弯曲参数 b = -6.0 eV,根据 Flueqel 等的结果,2% 的 Bi 组 分便可使得 GaAsBi 的 SO 能量提高约 0.5 eV<sup>[31]</sup>。这也就意味着稀 Bi 半导体具 有应用于自旋量子器件的潜力。

GaSb 相对 GaAs 具有更小的带隙宽度,其截止波长约为 1.55  $\mu$ m,处于光 学通信窗口中;GaSb 的晶格常数约为 6.1 Å,与 InAs、AlSb 等 III-V 族半导体 具有较大的晶格适配度<sup>[63]</sup>,有助于形成低维结构。因此基于 GaSb 的稀 Bi 半 导体 (GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)相对于 GaAsBi 被认为更适用于红外器件。另一方面,由 于 GaSb 本身的带隙宽度  $E_g$  约为 0.8 eV 而其 SO 能量  $\Delta_{SO}$  约为 0.76 eV,考 虑等电位 Bi 原子对带隙宽度和 SO 能量的作用,因此在 GaSbBi 半导体中较 低组分的 Bi 掺入便可容易地实现  $E_g \leq \Delta_{SO}$  的条件。从半导体发光的角度, 当  $E_g \leq \Delta_{SO}$ 时,稀 Bi 半导体的带隙发光光子无法激活 SO 至价带顶的电子能级 跃迁,因此有助于抑制红外发光器件的俄歇复合效应,提高器件的光电性能。

尽管 GaSbBi 相对于 GaAsBi 在红外波段具有更进一步的优势,但是相比 于 GaAsBi 的研究,目前关于 GaSbBi 的研究结果还相当有限<sup>[124,125]</sup>。其原因 可能主要为两个方面: (i) GaSbBi 中 Bi 原子掺入的固溶度极限相对较小,因 此 Bi 的等电位掺入难度相比 GaAsBi 的大; (ii) GaSb 体材料通常在价带顶附 近存在一系列的自缺陷能级<sup>[126,127]</sup>,在光谱中这些能级的特征与 GaSbBi 的带

65

边移动重叠,使得电子结构分析难度增大。另外,光电器件相关的 GaSbBi 低 维异质结构更是涉及到 Bi 致层厚变化和界面结构的效应<sup>[128]</sup>。因此低维异质 结构 GaSbBi 的光谱研究对谱分辨率和灵敏度提出了很高的要求。鉴于我们 小组此前的红外光谱及其在稀 N 等材料中应用的经验,本部分工作将利用红 外 PL 和 PR 技术研究 GaSb(Bi) 单量子阱的等电位 Bi 掺入有效性、界面状况与 生长温度的效应以及 GaSb(Bi) 量子阱的 Bi 致带边移动图像。

# 5.1 PL 研究 GaSb(Bi) 量子阱生长温度效应

#### 5.1.1 量子阱组分和界面的 PL 研究条件

Bi 的有效掺入组分和量子阱界面结构是影响 GaSb(Bi) 量子阱电子结构 和光电性能的两个重要因素。为有效优化量子阱,获得高光学质量的材料 以提高相关器件的性能, 需要了解 GaSbBi 量子阱的 MBE 生长温度对 Bi 的 有效掺入和界面结构的影响以及这两种效应之间的内在关联。本部分将采 用 PL 对 360 和 380 ℃ 生长 GaSbBi 量子阱<sup>1</sup>的界面结构和 Bi 掺入有效性进行研 究。PL 已经被广泛应用于低维半导体系统(如量子阱和超晶格)异质界面形 貌和光学质量的探索<sup>[120,129,130]</sup>,具有很高的可靠性和实用性。PL 可利用发光能 量的移动反映 GaSbBi 量子阱的阱内组分变化,尤其是在难以采用二次离子质 谱 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 或者 x 射线衍射方法的纳米尺度薄层 中更为有效。在低维异质结构中,由于界面形貌和原子互扩散等因素均有可能 影响半导体的电子能态结构,从而造成带-带跃迁 PL 特征线型的非均匀展宽和 发光强度的剧烈衰减,因此,对带边相关 PL 光谱特征的定量分析可以作为获取 异质界面信息的有效途径。与稀 N 半导体的情况类似,稀 Bi 半导体通常也会 在带边附近的禁带中形成若干缺陷态,这些近带边缺陷态的光谱特征有可能与 量子阱带-带跃迁的光谱特征相互混淆。所以,为了获得 GaSbBi 半导体本身的 确切信息,需要将材料体系真正的导带底到价带顶的 PL 跃迁从包含带边缺陷 态 PL 特征的复杂线型中识别出来。

由于磁光-PL 在澄清特定 PL 跃迁特征来源和激子效应机制方面的重要应用<sup>[75,131]</sup>,本部分工作将结合低温和磁场条件研究两个不同 MBE 生长温度GaSb(Bi)/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 单量子阱的 PL 光谱变化。单量子阱均生长于 GaSb 衬底上。根据其生长温度(360 和 380°C),分别将其标记为 B360 和 B380。为可靠对比研究,我们在相同的 GaSb 衬底上另外以 370°C 生长一个 GaSb/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb量子阱作为参考样品,并将其标记为 R370。所有量子阱均为典型的三明治结构:两层 100-nm 的 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 作为势垒,包夹一层 5-nm 的 GaSb(Bi) 阱层。

<sup>1</sup>样品由中国科学院上海微系统与信息技术研究所的王庶民研究员课题组提供

另外,为避免上表层势垒表面损坏而影响量子阱的光学性能,在量子阱的 表面额外覆盖一层 10-nm 的 GaSb 层作为保护。由于阱层太薄而难以直接采 用 x 射线衍射或者 SIMS 对阱内的 Bi 组分进行测定,我们采用以下方法对阱层 的 Bi 组分进行估计<sup>[132]</sup>:首先分别采用与量子阱阱层完全一致的生长条件在相 同的 GaSb 衬底上生长相对应的 GaSb(Bi)薄膜,厚度为 200 nm,然后利用 x 射 线衍射和 SIMS 分别对相应的薄膜样品进行 Bi 组分的测定。根据所测定薄膜 的 Bi 组分估算相应单量子阱的阱层 Bi 组分。估算结果为,B360 和 B380 样品 的 Bi 组分分别为 0.2% 和 0.7%。

#### 5.1.2 含 Bi 量子阱 PL 能量反常蓝移

图 5.1 (a) 显示了 R370 GaSb/AlGaSb 量子阱样品的 77 K PL 光谱及其数值 二阶微分谱 (second-order derivative, SOD, -d<sup>2</sup>/dE<sup>2</sup>)。 单峰 SOD 线型的轻微非对



图 5.1 (a) R370 GaSb/AlGaSb 量子阱的 77 K PL 光谱及其数值二阶微分 谱。分段线表明 PL 谱峰位,短线指明 PL 谱质心能量。(b) B360, B380 GaSbBi/AlGaSb 量子阱和 R370 GaSb/AlGaSb 参考量子阱的 77 K 归一化 PL 光谱。 箭头及其数字标明各光谱的峰位能量,底部短线指明各 PL 谱的质心能量。插图 显示三个样品 PL 光谱的峰位及其质心能量(分别用点和空心三角表示)。

称性表明 PL 光谱中包含一个主要的 PL 发光特征和一个位于该主 PL 过程高能端的较弱发光特征。SOD 线型的峰位对应着主 PL 跃迁过程的能量位置,

其值被确定为 0.9229 eV。虽然 PL 光谱线型的非对称性意味着多跃迁特征的存在,但在将这些特征确切分开之前,我们暂时将 PL 光谱当做一个整体进行处理<sup>[75]</sup>。根据式(4.6) 计算 PL 光谱质心能量,所得结果为 0.9249 eV,其位置如图 5.1 (a) 中的纵向短线所示。类似地,77 K B360 样品 PL 光谱的 SOD 峰位 被确定为 0.9310 eV,光谱的质心能量被确定为 0.9288 eV; B380 样品 PL 光谱的 SOD 峰位为 0.9194 eV,光谱的质心能量为 0.9172 eV。GaSb 和 GaSbBi 量子 阱样品 SOD 峰位和质心能量的位置在图 5.1 (b) 中分别用箭头和短线所表示。三个样品 SOD 峰位和质心能量的差异如图 5.1 (b) 的插图所示,其中点表示峰位而空心三角形表示质心能量。

两个稀 Bi 量子阱的 PL 光谱表现出多元半导体的典型线型,与普遍观察 到的稀 N 材料 PL 线型类似<sup>[119,133]</sup>,即包含一个主要的带-带跃迁 PL 特征和一 个紧邻带-带跃迁 PL 特征的带边缺陷或界面粗糙相关的局域带尾特征。B380 PL 峰位相对于 R370 峰位的红移可以根据价带的 BAC 模型进行解释,主要是 因为 Bi 原子等电位掺入引起的 GaSbBi 价带顶上升和带隙收缩。但意想不到的 是,B360 的 PL 峰位相对参考样品 R370 的却表现出反常的蓝移,这个现象似乎 无法仅仅使用 BAC 模型予以合理的解释。



图 5.2 R370, B360 和 B380 在 3.8 K 的归一化 PL 光谱。其中箭头和数字表明 了光谱 SOD 的峰位能量,底部的短线表明了质心能量的位置。插图:点和空心 圆为 SOD 峰位能量,空心三角形为质心能量。

PL 线型宽度主要由均匀展宽和非均匀展宽共同决定,前者在高温下因为载流子和声子的相互作用而进一步增强<sup>[78]</sup>,而后者几乎不依赖于温度。 为消除均匀展宽影响,我们在 3.8 K 下重现三个 GaSb(Bi) 单量子阱的 PL 光 谱,如图 5.2 所示。PL 光谱能量采用 SOD 的峰位进行确定。R370 样品 的 SOD 峰位能量为 0.9307 eV;但 GaSbBi 量子阱的 SOD 显示出两个特征 峰位: B360 样品的为 0.9309 和 0.9385 eV,B380 样品的为 0.9202 和 0.9263 eV。R370,B360 和 B380 样品的质心能量也由式(4.6)确定,结果分别为 0.9288,0.9305 和 0.9214 eV。三个样品 SOD 峰位和质心能量的差异如图 5.2 的 插图所示,其中点和空心圆表示 SOD 峰位能量,空心三角表示质心能量。

R370 的 3.8 K PL 光谱线型与 77 K 的相似,两个温度光谱质心能量相差 3.9 meV。而 GaSbBi 单量子阱在 3.8 K 下显示出双峰特征,其中 B360 的双峰能量间距为 7.6 meV,而 B380 的双峰能量间距则为 6.1 meV。至于 3.8 K 和 77 K 下 GaSbBi 量子阱的质心能量差距,B380 的为 4.2 meV,与 R370 的结果相近;而 B360 的为 1.7 meV,明显小于其他样品的结果。B360 的低能 PL 特征能量(间图 5.2 插图中的空心圆)几乎与 R370 的 SOD 峰位(见插图中的点)相同。因此 77 K 下 B360 的反常蓝移似乎来自于样品中载流子的高能态分布效应,该高能态在 3.8 K 的跃迁能量为 0.9385 eV。77 K PL 光谱的均匀展宽使得原本两个 PL 特征合并成一个宽 PL 特征。另外,GaSbBi 量子阱 3.8 K 和 77 K 的质心能量差距也表明高温下载流子的高能态分布。

#### 5.1.3 磁光-PL 线型劈裂和准二维退磁移动

为澄清量子阱 PL 特征的发光机制和检验其是否反映量子阱内部的激 子效应,我们在 3.8 K 的温度下对三个样品进行 Faraday 模式的磁光-PL 实 验<sup>[75,131]</sup>,外加磁场变化范围设定为 0-10 T。图 5.3 显示了三个量子阱的代表 性磁光-PL 光谱。原先无法分开的多光谱特征在低温高磁场下得到明显的分 辨。在此基础上,我们对 PL 光谱采用洛伦兹-高斯混合线型(即 Voigt 线型) 进行拟合<sup>[77,78]</sup>,结果分别如图5.3中的点线、分段线和点划线所示。R370样 品的 0-T PL 光谱具有量子阱 PL 光谱的典型线型<sup>[78]</sup>,可由一个位于 0.9203 eV 的主要特征(标记为 DF)和一个缺陷或界面粗糙度相关的局域带尾特 征组成,如图5.3 (a)所示,其中主特征 DF 来自于量子阱的等效带-带跃 迁。值得一提的是,在光谱分析的误差范围内,0-T 主特征 DF 的能量位置 与 SOD 所获得的能量一致,表明洛伦兹-高斯线型拟合结果的可靠性。稀 Bi 样 品 B360 和 B380 则需要 4 个洛伦兹-高斯混合线型特征才能获得较好的拟合 结果,如图5.3 (b)和 (c)所示,其中能量较高的两个 PL 特征对应着图5.2 的 双峰结构,分别被标注为低能特征 (low-energy feature, LEF) 和高能特征 (highenergy feature, HEF)。第三个拟合 PL 特征相对较宽且其积分强度较大,标 记为 BSF 特征; 而第四个拟合特征能量最低, 主要来自于量子阱的带尾特 征态。0T下 B360的 LEF 和 HEF 能量分别为 0.9312 和 0.9381 eV, B380 的 分别为 0.9205 和0.9266 eV。B360 和 B380 的 LEF 和 HEF 积分强度比值分别 为 33.2% 和 48.3%, 意味着 B360 样品具有更大的高能态载流子分布, 这也与采用 3.8 和 77 K 质心能量差距的判断结果一致。



图 5.3 R370 (a), B360 (b) 和 B380 (c) GaSb(Bi)/AlGaSb SQW 在 3.8 K 的代表性 磁光-PL 光谱。(a) 中的点线为 R370 的 DF 特征, (b)、(c) 中的点线、点划线和 分段线分别表示 B360 和 B380 的 BSF、LEF 和 HEF 特征的拟合结果。

至于 B360 和 B380 的 BSF 特征,由于 (i) BSF 特征仅在 GaSbBi 量子阱中 存在,(ii) 其能量低于相应样品的 LEF 和 HEF 特征,(iii) 在全部 0-10 T 的变 磁场范围内高特征始终保持高斯线型,所以 BSF 被认定与稀 Bi 样品的非均 匀展宽有关。由于考虑到 Bi 在 III-V 族基质中容易引入带边束缚态和结构无 序度<sup>[123,134]</sup>, BSF 特征被归因于 GaSbBi 量子阱结构无序相关的 PL 跃迁。虽 然稀 Bi 材料中 Bi 组分的面内空间不均匀也有可能导致 PL 光谱呈现多峰结 构,但因为 B360 样品的 PL 特征相对于参考的 R370 样品表现出 PL 能量的相 对蓝移,组分面内不均匀性不能合理解释 GaSbBi 量子阱 LEF 和 HEF 特征的 现象。这种反常蓝移表明 PL 特征可能与量子阱中面内方向不同区域的等效层 厚直接相关。如果由于界面横向大尺度岛状结构的存在而使得不同区域具有 比较可观的阱层厚度差异,则量子阱也有可能存在多个等效的带间 PL 跃迁, 从而形成 PL 光谱的多峰结构。此前已有 GaSbBi 的原子力显微 (atomic force microscopy, AFM) 结果表明 Bi 原子会引起 GaSb 薄膜表面岛状结构的生成<sup>[132]</sup>。 该岛状结构的横向尺度为~10<sup>2</sup> nm,厚度为~10<sup>-1</sup>-10<sup>0</sup> nm,这比 GaSb 参考样 品的表面自然粗糙的尺度大得多,表明其主要来自于 Bi 原子的效应。另一 方面,由于 GaSb/Al<sub>02</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb SQW 的价带顶带阶约为 80 meV<sup>[135]</sup>,因此根据 有限深单量子阱的包络函数近似理论<sup>[70]</sup>,忽略带边非抛物线效应,5-nm 阱

层厚度的 GaSb/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 单量子阱中, 1 ML 的阱层厚度差异便可使量子阱 的等效带-带跃迁发生大约 6 meV 的变化。由于考虑到 (i) PL 实验的激光光 斑常规尺度通常在 10<sup>2</sup> μm 的量级,远大于 GaSbBi 表面岛状结构的横向尺 度; (ii) B360 和 B380 样品的 LEF 和 HEF 之间能量差距分别为 7 和 6 meV,接 近于 1 ML 阱层厚度差异所导致的等效带隙变化,所以 PL 光谱中 LEF 和 HEF 双 峰特征的存在表明 GaSbBi 阱层和 AlGaSb 垒层界面处岛状结构的形成<sup>[132]</sup>。

值得一提的是,双峰 PL 特征也曾在 GaAs/AlAs 量子阱中被观察到<sup>[120,129]</sup>。 但是 GaAs/AlAs 量子阱中的双峰 PL 特征与本部分工作的 GaSbBi 单量子阱中 所观察到的 PL 光谱具有明显不同之处。在 GaAs/AlAs 量子阱中,由于低温 下载流子的低能态布居,界面结构引起了 PL 能量的红移;而在本部分工作 中,B360 GaSbBi 量子阱相对参考样品已具有明显的反常蓝移。这个差异也 就意味着 GaAs/AlAs 和 GaSbBi 量子阱的双峰 PL 特征具有不同的内在机制。 图 5.4 显示了三个量子阱 DF、LEF 和 HEF 的能量与磁场的关系,为便于显 示,B360 LEF 和 HEF 特征的能量被人为上移了 5 meV。图中三个样品的磁 光-PL 特征能量均呈现典型的退磁移动,表明 PL 过程为激子跃迁<sup>[131]</sup>。另外, 图 5.3 中 BSF 和带尾特征的能量随着磁场变化在一条基线附近呈现很大的涨 落,因此可以判断其并非来自于激子跃迁。

我们采用准二维激子有效质量近似模型对 PL 特征的退磁移动进行拟合。考虑 GaSb(Bi)/AlGaSb I 类量子阱的实际厚度,在准二维条件下采用柱坐标描述激子的波函数分布,激子退磁移动的有效质量模型可表述为<sup>[75,131]</sup>,

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right] + \frac{e^2}{8\mu} B^2 \rho^2 - V(\rho) \\ R_n(\rho) = E_n R_n(\rho) , \qquad (5.1) \end{cases}$$
$$V(\rho) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|Z_e(z_e)|^2 |Z_h(z_h)|^2}{\varepsilon_r(z_e, z_h) \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \, dz_e dz_h .$$

μ 为激子面内折合有效质量,ρ 为激子面内波函数的尺度,可用于估算激子 半径,Z<sub>e</sub>(z<sub>e</sub>)和 Z<sub>h</sub>(z<sub>h</sub>)分别为局域方向的电子和空穴的波函数,ε<sub>0</sub> 和 ε<sub>r</sub>分别为 材料的绝对和相对介电常数,下标 n 表示第 n 激子态,R<sub>n</sub>(ρ)为 S 对称激子的 包络函数。值得注意的是,如果忽略量子阱的阱层厚度对激子波函数的影响 以及库伦效应和磁场洛伦兹效应之间的耦合,式(5.2)所描述的曲线将具有类 似于式(4.7)的形式。退磁移动的拟合结果如图 5.4 所示,拟合所得 R370 样品 的 DF 特征、B360 和 B380 样品的 LEF 和 HEF 特征跃迁相关的激子折合质量和 结合能在表 5.1 中列出。

稀 Bi B360 和 B380 量子阱的激子效应相对于 R370 参考样品的明显增强,同时两个稀 Bi 样品激子特征之间的差距相对较小。另外,我们发现 LEF 和 HEF 的



图 5.4 R370 GaSb/AlGaSb 量子阱 DF 特征、B360 和 B380 GaSbBi/AlGaSb 量子 阱的 LEF 和 HEF 特征在 3.8 K 下的能量–磁场演化。实线为准二维激子有效质 量近似的拟合结果。为便于显示,B360 的 LEF 和 HEF 能量上移了 5 meV。

表 5.1 R370 GaSb/AlGaSb 量子阱 DF 特征、B360 和 B380 GaSbBi/AlGaSb 量子 阱 LEF 和 HEF 特征跃迁相关的激子折合质量 ( $\mu$ , 单位:  $m_0$ ) 和结合能 ( $E_b$ , 单位: meV)。

	B360		R370	B380	
	LEF	HEF	DF	LEF	HEF
μ	0.0365	0.0373	0.0315	0.0382	0.0373
$E_b$	7.67	7.79	6.88	7.93	7.79

激子折合质量和结合能都非常相似,二者相应参数之间的差异均小于 2.5%; 而且 LEF 和 HEF 所对应激子的半径均约为 20 nm,比 GaSbBi 岛状横向尺度小 得多<sup>[132]</sup>。图 5.5 (a),(b) 和 (c) 分别显示了与 B360,R370 和 B380 阱层相同生长 条件的薄膜的 3×3 µm<sup>2</sup> AFM 表面形貌<sup>2</sup>。结果显示,仅有稀 Bi 薄膜出现明显的 大横向尺度岛状结构,其横向尺度被估计为 10<sup>2</sup> nm 的量级。在生长临界厚度 内,薄膜表面岛状的尺度主要取决于晶格应变<sup>[136]</sup>。如果认为 5-nm 量子阱层应 变与 200-nm 薄膜的应变相近,则投射到单量子阱的台阶状横向尺度也约为 10<sup>2</sup> nm。在 B360,R370 和 B380 所对应的三个薄膜中,表面高度涨落均方根 (root mean square, RMS) 分别约为 0.294 nm,0.185 nm 和 0.298 nm,说明稀 Bi 样品具 有更严重的表面粗糙。这些结果表明 LEF 和 HEF 的 PL 过程来自于量子阱不同 厚度的带-带跃迁,与 GaAs/AIAs 量子阱界面量子点导致的双峰 PL 特征的机制

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>AFM 结果由中国科学院上海微系统与信息技术研究所的宋禹忻博士提供。

明显不同。



图 5.5 与 B360 (a), R370 (b) 和 B380 (c) 阱层相同生长条件的 200-nm 薄膜的 3×3 µm<sup>2</sup> AFM 表面形貌。所对应的高度涨落均方根分别约为 0.294 nm, 0.185 nm 和 0.298 nm。

#### 5.1.4 稀 Bi 量子阱唯像模型

基于界面岛状结构和界面原子互扩散,我们提出唯像模型以解释前述实验现象。该唯像模型示意图如图 5.6 所示。 Bi 被认为是合金中造成 III 族原子互



图 5.6 GaSbBi/AlGaSb 量子阱类台阶界面形成的示意图。类台阶界面 (c) 由 掺 Bi 所导致的大尺度界面岛结构 (a) 和原子互扩散 (b) 共同作用而成。

扩散的潜在因素<sup>[137]</sup>,因此 B360 和 B380 样品 GaSbBi/AlGaSb 界面的 Al/Ga 互 扩散得到增强。B360 样品 LEF 和 HEF 的能量差距约为 7 meV,对应着 1.1-ML 的 Bi 致界面岛状高度,如图 5.6 (a) 所示。另一方面,B360 的 LEF 能量约 等于 R370 的 DF 能量,而 HEF 相对 R370 的 DF 明显蓝移,所以 B360 样品等 电位 Bi 掺入的组分几乎可以忽略不计;同时根据 HEF 的蓝移能量,Al/Ga 互 扩散的效果等效于阱层厚度收缩约1.2 ML [见图 5.6 (b)]。界面互扩散导致的阱 层厚度收缩中和了界面岛状结构的效应。在界面岛状结构和原子互扩散的共同 作用下,GaSbBi 量子阱在阱层一侧形成浅的台阶结构,如图 5.6 (c)所示。因 此,LEF 对应着 5-nm 阱宽的带-带跃迁,而 HEF 则对应着量子阱中浅台阶结构 部分的带-带跃迁。由此可见,77 K 下 B360 样品相对参考样品 R370 的 PL 峰位 蓝移主要是由大量的浅台阶结构和处于 LEF 相关能态的载流子的显著热离化所 导致。值得注意的是,图 5.5 中 GaSbBi 薄膜的 AFM 形貌相对参考 GaSb 薄膜的 差异也反映了稀 Bi 样品的大横向尺度岛状结构。360 和 380 °C 生长 GaSbBi 薄 膜样品的表面均表现出大约 0.30 nm 的粗糙度 RMS,而 370 °C 生长 GaSb 薄膜 的表面粗糙度相对不明显,RMS 仅约为 0.19 nm。

由于 (i) B360 LEF 能量几乎等于 R370 DF 的能量,而 B380 LEF 和 HEF 相 对 R370 的 DF 明显红移; (ii) B360 中与结构无序相关的 BSF 特征的相对强度更 大,因此初步判断:对于 GaSbBi 量子阱,较低生长温度引入更多的结构无序 和缺陷,而且 Bi 致带隙收缩量非常小,几乎可忽略不计;而在较高生长温度 (如 380 ℃),Bi 原子倾向于占据等电子的晶格位,引起价带顶上升和禁带宽 度降低。禁带收缩的效果超过界面浅台阶状结构的效应,形成 3.8 K 下相对参考 样品约 10 meV 的红移。对于 R370,PL 中带-带跃迁相关的 DF 主峰强度相对 带尾特征强得多,表明相对于稀 Bi 材料具有更好的界面和晶格结构质量。

B380 LEF 的激子折合质量和结合能相对 R370 DF 的相应参量分别约 大 21% 和 16%。这与等电位稀 Bi 掺入增强折合质量的认识一致<sup>[138]</sup>。而对 于 B360,等电位 Bi 原子的掺入量有限,折合质量的增强不能归因于 Bi 掺入 导致的效果。k·p 计算显示结构无序也可能引起电子有效质量的增加<sup>[139]</sup>。由 于 BSF 特征与结构的无序度有关,0T下 B360 和 B380 中 BSF 特征的积分强度 占比分别为 55% 和 29%,因此 B360 量子阱折合质量增加主要来自于晶格无序 而 B380 则为晶格无序和 Bi 等电位掺入的共同效果。

综上所述,结合温度和磁场的 PL 对 GaSb(Bi)量子阱的研究结果表明,Bi 对 GaSb/AlGaSb 量子阱表现出两个主要的作用:(i) 替位掺入从而形成真正的 稀 Bi 化合物,(ii)导致了浅台阶状界面结构的形成。在 B380 样品中,Bi 的替位 掺入作用较为明显从而导致了带隙的收缩和折合质量的增强;而在 B360 样品 中,Bi 的第二个作用导致了量子阱部分区域的阱层厚度减小,使得 PL 能量增 大,同时晶格无序导致了激子折合质量的增大。量子阱的生长温度影响 Bi 的行 为:380 °C 的生长温度促使 Bi 占据 V 位,使得带隙收缩效应超过台阶状界面的 副作用;但 360 °C 生长温度的 GaSbBi 量子阱界面效应占主导,导致了 PL 能量 的反常蓝移。

74

以上结果也同时表明,(i) 低温下 LEF 特征对应着 GaSbBi 量子阱标称层 厚的真正带-带跃迁,其相对于参考样品 DF 特征的红移可用于带隙收缩的分 析<sup>[30]</sup>;(ii) LEF 和 HEF 的能量差距和相对强弱可以作为台阶状结构深度和台阶 分布的判断依据;(iii) B380 的 LEF 相对 R370 的 DF 红移 9.7 meV,如果近似认 为等电子 Bi 掺入仅引起价带顶的上升,则在模型-固体理论和有效质量近似的框 架下对价带顶应用如下公式<sup>[70]</sup>:

$$\Delta E_{\text{offset}} = E_{\text{con}} \left[ \frac{m_w^*}{m_w^* + m_b^* \tan^2(kL/2)} \right]^{-1/2} , \qquad (5.2)$$

其中  $\Delta E_{\text{offset}}$  为阱层和垒层的价带顶带阶,  $E_{\text{con}}$  为第一空穴能级的局域能量,  $m_w^* \ n m_b^*$  分别为阱层和垒层的空穴有效质量, L 为阱宽, k 为波失, k =  $\sqrt{2m_w^* E_{\text{con}}}/\hbar$ 。由此可得 9.7 meV 的等效带隙红移对应着约 15 meV 的价带顶上升。如果认为 Bi 的组分等同于相应稀 Bi 薄膜的结果,即 0.7%,则 GaSbBi 的带隙收缩率可确定约为 21 meV/%。值得一提的是,此前已有两个关于 GaSbBi 带隙收缩率的数值报道: 33 meV/%<sup>[124]</sup> 和 100 meV/%<sup>[125]</sup>。这两个参数之间相差很大。由于考虑到 (i) 稀 Bi 材料价带顶的上升是由于 Bi 共振能级和基质价带顶的相互作用,(ii) 在不同基质中 Bi 共振能级的位置变化不大,(iii) GaSb 的价带顶要比 GaAs 的高<sup>[68]</sup>,所以 GaSbBi 的带隙收缩率不应当高于 GaAsBi 的收缩率(83 meV/%<sup>[30]</sup>)。另一方面,如果认为 GaSbBi 的带隙收缩率为 33 meV/%,则本部分工作 GaSbBi 的 Bi 组分应当约为 0.45%,这与 SIMS 和 x 射线衍射所测得的结果有一定的偏差<sup>[132]</sup>。从另一个角度检验,考虑到 InSb 与 GaSb 的价带顶位置很接近(表 2.1),而文献报道的 InSbBi 带隙收缩率约为 19 meV/%<sup>[9]</sup>,所以 GaSbBi 的 21 meV/% 收缩率在合理的范围之内。

# 5.2 PR 研究 GaSbBi 单量子阱的 Bi 致电子能级移动

稀 Bi 半导体的带隙收缩被认为来自于基质的价带结构与大电负性失配 Bi 原 子所引入的共振态能级之间的相互作用<sup>[34]</sup>。其类似于稀 N 材料中 N 原子能级 对导带的效应,通常采用 BAC 模型予以描述<sup>[35]</sup>。然而,虽然 BAC 模型对价带 顶移动能够较好地反映稀 Bi 半导体禁带宽度收缩的现象,但实际上当前仍有 许多关于 Bi 对稀 Bi 半导体导带底是否存在影响以及该影响在带隙收缩中所 扮演的角色的争论。对于目前广泛研究的 GaAsBi 半导体,Alberi 等认为 Bi 原 子掺入对基质的导带电子能级几乎没有影响,价带的 BAC 模型便可很好地定 量获得 GaAsBi 的禁带收缩曲线<sup>[34]</sup>;但是 Usman 等通过对 GaAsBi 的紧束缚模 型计算得出<sup>[39]</sup>,GaAs 中引入等电位的 Bi 原子不仅造成材料价带顶的上升,还 会引起导带底的下降,其中低组分下 Bi 致导带底的下降率为 28 meV/%,对材 料带隙收缩 (83 meV/%) 的贡献约为 1/3;另外,关于 GaAsBi/GaAs 异质结构的 研究表明 GaAsBi/GaAs 具有 I 类能带结构,也暗示着 Bi 致 GaAsBi 导带底的下降<sup>[140]</sup>。而在 GaSbBi 半导体中,甚至有文献报道认为 Bi 致导带底下降率为 26.0 meV/% 而价带顶上升仅为 10.2 meV/%,这意味着 GaSbBi 的带隙收缩主要来自 于材料导带底的下降<sup>[33]</sup>。这似乎与广为接受的价带 BAC 模型相矛盾。

为澄清等电位 Bi 原子掺入对 GaSbBi 导带底移动的影响以及确定该影响 所导致的带边移动参数,我们对有效 Bi 等电位掺入的 GaSbBi/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 单 量子阱和没有 Bi 掺入的 GaSb/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 参考单量子阱进行基于 FTIR 光谱仪 的 PR 光谱对比研究。考虑到 PR 相对于 PL 能够获得半导体中更为丰富的激 发态信息,本部分工作的研究方案主要是通过 PR 获得 GaSb(Bi) 量子阱的第一 重空穴能级 (1HH)、第一轻空穴能级 (1LH) 和第一电子能级 (1E) 的能级位置, 然后通过掺 Bi 与不掺 Bi 样品的对比,获得 Bi 致带边电子移动的图像。所选 用的 GaSb 和 GaSbBi 单量子阱分别为前文所描述的 R370 和 B380 样品。PL 光 谱研究已经确定了 B380 样品等电位 Bi 掺入的有效性。根据 GaSb(Bi) 量子阱 的电子能带结构特点,我们分别选用卤灯和 Ar<sup>+</sup> 激光作为探测光和调制光, 在 77 K 的液氮温度下进行 PR 测试。调制激光的输出功率被激光功率控制器锁 定为 90 mW,并且选用室温 InGaAs 探测器收集信号。GaSb(Bi) 量子阱的 PL 测 试也是在相同的温度和激发条件下进行。

#### 5.2.1 GaSb(Bi) 单量子阱 PR 光谱拟合分析

图 5.7 显示了 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱的 77 K PR 和 PL 光谱。GaSb 和 GaSbBi 量子阱 PL 光谱在 0.85–1.10 eV 范围内均仅呈现一个 PL 峰,其峰位能量分 别为 0.923 和 0.918 eV。根据前面分析,GaSb(Bi) 量子阱的该 PL 峰对应着量子 阱中 1E–1HH 的跃迁。另一方面,两个样品 PR 光谱的特征均以 0.98 eV 为界分 为低能量部分和高能量部分。在能量低于 0.98 eV 的部分,GaSbBi 样品的 PR 光谱特征相对 GaSb 样品整体稍微红移,同时 PR 强度也明显降低。这与 PL 光谱 所表现出的现象一致,表明 PR 光谱此部分特征与阱内跃迁以及 Bi 致带隙收缩 有关。在能量高于 0.98 eV 的部分,GaSbBi 量子阱的 PR 光谱特征相对 GaSb 量 子阱的整体移动并不明显,而且前者的 PR 特征甚至表现出更高的强度。高能量 部分的 PR 特征在能量上均小于 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 的禁带宽度 (1.087 eV<sup>[58]</sup>),因此不 应当来自于 FKO 现象,而是应当来自与量子阱的激发态跃迁或者全层相关的跃 迁<sup>[141]</sup>。参考样品 GaSb 量子阱高能量部分 PR 特征强度相对 GaSbBi 量子阱的反 而更弱,其原因在于:(i)光调制机制决定 PR 特征强度,在高功率调制下,泵 浦过剩载流子调制是主要的调制机制<sup>[53]</sup>;(ii) 根据磁光-PL 研究,GaSb 量子阱 拥有更好的 GaSb/AlGaSb 界面质量,因此势垒中的泵浦光生过剩载流子更容易



图 5.7 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱的 77 K PR 和 PL 光谱。为便于显示,对 PR 光 谱实施向上偏移的处理。SQW 表示单量子阱。

经过界面弛豫至阱层。基于这两方面原因,GaSb量子阱阱层的PR特征强度得到增强而势垒相关跃迁的PR特征强度则相对减弱。

为获取 PR 光谱的临界跃迁能量,我们采用式(2.21) 对 PR 光谱进行线型拟 合。阱内二维相关跃迁的线型参数 m 选择数值 3;而势垒或者衬底相关 PR 跃 迁的线型参数 m 选择数值 2.5。尽管图 5.7 中 PR 光谱线型相对复杂而且临界点 特征较多,但是 PR 光谱的物理微分特性决定了 PR 特征被局域在相对窄的能量 范围内<sup>[141]</sup>,而且其临界能量位于光谱陡峭的上升沿或者下降沿。这一方面使得 不同 PR 特征的待拟合参数耦合程度很低,PR 特征之间近似独立;另一方面使 得 PR 光谱所确定能量的精度得以提高,保证了临界点能量的准确性和可靠性。 为对拟合误差做定量判断,我们以不同的初始参数对 PR 光谱进行多次拟合。结 果表明,尽管选取不同的初始参数,但通过多次反馈迭代,都能得到较好的线 型拟合结果,这些拟合所得临界点能量的涨落不大于 0.5 meV。

将两个样品 PR 光谱线型的拟合结果直接覆盖于原始光谱数据上,如图 5.8 所示。箭头表明临界点位置,数字标注临界点名称。所得临界点能量列于表 5.2。拟合结果显示,GaSb 量子阱的 PR 光谱包含 7 个临界点特征,而GaSbBi 量子阱的 PR 光谱则额外包含 (2), # 和 (6) 三个临界点特征。GaSb 和 GaSbBi 量子阱的临界特征 1 的能量分别为 0.926 和 0.918 eV,对应于相应的 PL 峰



图 5.8 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱 77 K PR 光谱及线型拟合。实线为 PR 光谱, 分段线为拟合线型, 箭头表明临界点能量位置, 数字为临界点的标注名称。

位。值得一提的是,两个样品 PR 光谱所包含的跃迁特征强度均约为 10<sup>-5</sup> 甚至 更弱的量级。这个强度量级的特征很难在常规 PR 光谱技术得到有效的识别和 辨认。但是我们借助于 FTIR 光谱仪的高通量、多通道优势,PR 光谱信噪比相 比基于单色仪的 PR 光谱信噪比增强了大约 1-2 个数量级<sup>[52]</sup>,因此可有效地获 得 GaSb(Bi) 量子阱中丰富的 PR 光谱特征,保证了后续电子能级结构分析的可 靠性。

# 5.2.2 GaSb(Bi) 量子阱模型-固体理论与实验结果对比

为澄清不同 PR 特征来源,我们结合模型-固体理论和有效质量近似计算 5nm 阱层厚度 GaSb/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 量子阱的带边电子结构和局域量子能级之间的能 量间距<sup>[67,68]</sup>。计算采用表 2.1 所列相关半导体的参数。多元半导体的参数则采 用 Vurgaftman 等推荐的插值方法<sup>[58]</sup>。所得 PR 特征的跃迁来源及其相应能量数 值在表 5.2 中列出。由于目前尚未有关于 GaSbBi 能带结构的精确参数报道,因 此并未计算 GaSbBi 单量子阱的能带结构。

根据实验和理论计算能量的对比, PR 特征 1 和 2 分别来自于阱层的 1HH−1E 和 1LH−1E 跃迁;特征 7 来自于 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 势垒的禁带跃迁(标记 为 V<sub>b</sub>−C<sub>b</sub>);特征 3,4 和 6 分别来自于衬底价带顶到势垒导带底(V<sub>s</sub>−C<sub>b</sub>),

表 5.2	PR 光词	普拟合所得	GaSb(B	i) 量子隊	井的临界	┞点能量(	(E) 以及	模型-固	体理	论
计算所征	得 5-nm	阱厚 GaS	o/Al <sub>0.2</sub> Ga	<sub>0.8</sub> Sb 单注	量子阱	的数值结	果。C <sub>b</sub>	表示势	·全的	导
带底, \	√ <sub>s</sub> 和V <sub>b</sub>	分别表示	衬底和势	全的价	带顶,	(2)和(6)	分别为	2和6日	的 Bi	致
台阶状界	界面引起	己的伴线特	征。							

j	GaSb QW	GaSbBi QW	Theory	Transition
	<i>E</i> (eV)	<i>E</i> (eV)	<i>E</i> (eV)	
1	0.926	0.918	0.922	1HH-1E
2	0.955	0.947	0.949	1LH-1E
(2)	-	0.954	-	1LH-1E
#	-	0.970	0.975	$V_{b}$ -1E
3	1.009	-	1.011	$V_s-C_b$
4	1.036	1.030	1.034	1HH-C <sub>b</sub>
5	1.047	1.041	-	-
6	1.067	1.061	1.061	1LH-C <sub>b</sub>
(6)	-	1.068	-	1LH-C <sub>b</sub>
7	1.078	1.078	1.087	V <sub>b</sub> -C <sub>b</sub>

阱内 1HH 到势垒导带底 (1HH-C<sub>b</sub>) 和 1LH 到势垒导带底 (1LH-C<sub>b</sub>) 的空间 间接 II 类光学跃迁。这些跃迁来源的指认也得到了 PR 特征展宽参数的支 持: GaSb 量子阱 PR 特征 1, 2 和 7 的展宽参数分别为 13, 15 和 14 meV, 而 特征 3, 4 和 6 的展宽参数则在 18-36 meV 的范围内。通常,由于量子阱的空 间间接 II 类跃迁受到界面电子散射效应的影响,其相对阱内的空间直接 I 类跃 迁具有更大的展宽参数<sup>[141]</sup>。值得注意的是,GaSbBi 量子阱的 PR 光谱在 0.999 eV 处呈现出一个展宽参数仅为 5 meV 且强度非常弱的特征,在图 5.8 中被标 记为 '3'。虽然该特征的能量接近于 V<sub>s</sub>-C<sub>b</sub> 跃迁的理论值,但其展宽参数过小 而明显与 II 类跃迁特性不符。该特征宽度很小且强度很弱;更为重要的是, 其与相邻 PR 特征相距较远,能量间距约为 30 meV,因此在 PR 光谱线型拟合 的过程中即使忽略该特征的存在,其他 PR 特征的能量偏差也不大于 1 meV。 基于此结果,在后续 Bi 相关电子能级结构的分析中,我们忽略特征 '3'。根据 特征 7 和 3 的能量差距获得 GaSb 量子阱阱层和垒层的价带顶带阶,即为 69 meV。这个结果与根据 GaSb 和 AlSb 插值所得的 GaSb/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub> 价带顶带阶的 数值 (76 meV) 非常接近<sup>[58]</sup>。

PR 特征 5 在两个样品中均非常明显而且能量接近,说明与 Bi 的掺入无关。 两个样品特征 5 的展宽参数均较小,约为 10 meV。另一方面,根据模型-固体和 有效质量近似理论的预测结果,该特征并不对应量子阱内任何电子能级间的跃 迁,这就意味着特征 5 与量子阱的本征电子能级跃迁无关。之前的 GaSb 能带 结构研究发现,在价带顶以上约 30 meV 处存在一个很高态密度的受主自缺陷能 级<sup>[142]</sup>,而且该能级相对价带顶的位置在低 Al 组分的 AlGaSb 中不会发生显著的 变化<sup>[143]</sup>。所以特征 5 的来源可以归结于势垒中受主能级到导带底的光学跃迁。 另外对于仅存在于 GaSbBi 量子阱的 PR 特征 (2)、# 和 (6),我们注意 到: (i)特征 # 的能量与  $V_b$ -1E 跃迁的理论值非常接近; (ii)如前分析,Bi 的 引入导致浅台阶状界面结构的形成; (iii) GaSbBi 量子阱的 II 类跃迁 PR 特征 强于 I 类跃迁,这可能由于量子阱中较差的阱内晶格质量和非准直界面的原 因<sup>[137]</sup>; (iv)由于轻空穴在量子阱的生长方向具有较小的有效质量,1LH 能级 相对于 1HH 对量子阱的阱层厚度涨落更为敏感<sup>[131]</sup>。基于上述事实,我们可以 将 PR 特征 # 归因于  $V_b$ -1E 跃迁,而特征 (2)和 (6)则为相应特征 2和 6 的界面 台阶状结构伴线。由此,1LH-1E 和 1LH- $C_b$  跃迁的临界点能量可分别采用特 征 2和 (2),6和 (6)的平均值表示。

#### 5.2.3 GaSb(Bi) 量子阱带边移动

基于 GaSb 量子阱参考样品的可比性和所得 PR 特征临界点能量的可靠性, Bi 致 GaSb 量子阱局域能级的变化如图 5.9 所示。表明, (i) GaSb 量子阱



图 5.9 GaSb 衬底 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱能带结构和能级间跃迁示意图。标数字蓝线为表 5.2 相应跃迁。标数字箭头表示能带边和电子能级的 Bi 致移动。

的 Bi 掺入导致 1HH 和 1LH 分别上移 6 和 2 meV, 而 1E 下移 2 meV; (ii) Bi 致 等效带隙收缩 8 meV, 其中 1HH 的上移为主导因素,但 1E 的下降对带隙收缩 也有贡献。

已有关于稀 Bi 材料的研究表明,V 族原子掺入对基质半导体的载流 子有效质量和带隙变化均有影响<sup>[138]</sup>。因此为获取 Bi 对局域电子能级移动 的真正效应,我们需要辨别是载流子有效质量的变化还是带边电子能级的 移动导致了最终的等效禁带收缩。将有限深单量子阱有效质量近似模型 的公式(5.2)分别应用于导带和价带的轻、重空穴子带。采用前面所得阱 层 GaSb 和垒层 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 的价带顶带阶数据 (69 meV)和 GaSb 的带隙宽 度 0.812 eV<sup>[58]</sup>,我们计算 5-nm 阱厚量子阱内载流子生长方向有效质量的变化与 局域能级 1HH, 1LH 和 1E 演变的关系,结果如图 5.10 (a) 所示。同时也计算带 边移动与量子阱局域能级演化的关系<sup>[144]</sup>,结果如图 5.10 (b) 所示。



图 5.10 在 5-nm 阱厚 GaSbBi/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 量子阱中,阱内载流子生长方向有效 质量的变化 (a) 和带边变化 (b) 与局域能级 1HH, 1LH 和 1E 演化的关系。圆点 表示 GaSbBi 量子阱局域能级相对 GaSb 量子阱的变化。

假定 GaSbBi 量子阱相对于 GaSb 参考量子阱局域电子能级的变化仅来自于 载流子有效质量的变化,则其重空穴、轻空穴和电子有效质量应分别为 GaSb 量 子阱的 2.2、1.7 和 1.2 倍。而假定局域能级变化仅来自于带边移动,则量子阱 层 HH 和 LH 子带的带顶应当分别上移 10 和 11 meV 同时导带底则应下降 4 meV。已有关于 GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的研究表明,当 Bi 组分小于 1% 时,Bi 导致较大的 带隙收缩<sup>[30]</sup>但对有效质量影响很小<sup>[138]</sup>,所以 Bi 致带边变化应当是 GaSbBi 量子 阱局域能级移动的主要原因。根据这个判断,也确定了 GaSbBi 相对于 GaSb 的 价带顶和导带底的能量移动,如图 5.9 中的方括号数值所标示。

前面提到, PR 临界点能量的拟合涨落小于 0.5 meV, 所以 Bi 致 HH、LH 子 带和导带的带边移动相对涨落分别为 13%, 16% 和 23%。另一方面, GaSbBi 量 子阱 PR 光谱中是否存在特征 '3' 所引起的能量不确定性已大部分被特征 '3' 两 侧特征的反向偏差所抵消,其偏差相对于带边移动的涨落已可忽略。因此 GaSbBi 中真正的 Bi 致禁带宽度收缩量为 (14.0±1.2) meV。如果 GaSbBi/AlGASb 量 子阱的 Bi 组分采用 SIMS 所测得的数据 (0.7%),则 GaSbBi 的 Bi 致带隙收缩率为 (20±2) meV/%Bi。这与前面的 PL 分析结果一致,但明显比文献报道采用吸收谱所确定的结果 (36.2 meV/%)小<sup>[33]</sup>,其原因可能是:(i) Bi 掺入通常会引入稀 Bi 材料的带边缺陷态,因此对带尾态敏感的吸收谱高估了材料的 Bi 致带隙收缩量;(ii) SIMS 所获得的 Bi 组分参数并非全部处于 V 族晶格位。

所得 4-meV 导带底下降和 10-meV 价带顶上升的结果说明 GaSbBi 中一方面存在约 6 meV/% 的导带底下降,另一方面导带底下降仅占 Bi 致带隙收缩的 (29±6)%,扮演次要的角色。我们此前也在稀 N 材料 GaNAs/GaAs 量子阱中观察到类似的效应:除了 N 致导带下降外,价带顶也表现出上移的现象,从而二者共同形成了 N 致带隙收缩的效果<sup>[141]</sup>。

# 5.3 Bi 抑制 GaSb(Bi) 量子阱俄歇复合

#### 5.3.1 量子阱 PL 强度的温度猝灭

我们通过 PR 光谱对比证实了 Bi 致 GaSb(Bi) 禁带宽度收缩的主要原因是 价带顶能量位置的上移。由于 Bi 的等电位掺入还能有效地增大材料的 SO 能 量<sup>[31]</sup>,因此稀 Bi 半导体被预测有助于抑制半导体的俄歇复合速率,从而提 高相关器件的发光性能。下面我们将利用变温和变激发 PL 检验本工作所选 用的 GaSbBi/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 量子阱(样品 B380)相对于 GaSb 参考量子阱(样 品 R370)是否存在显著的 Bi 致俄歇复合抑制效应。

虽然时间分辨 PL 技术是研究半导体光生载流子复合机制的主要手段,但也 有文献证明结合变条件 PL 光谱的积分强度演化和光生载流子的复合速率方程 也能够有效地获取半导体光生载流子不同复合机制之间的定性关系<sup>[115]</sup>。我们首 先研究 GaSb(Bi)量子阱 PL 强度与温度的演化关系,以期获得稀 Bi 量子阱与参 考量子阱之间总体等效非辐射复合和 PL 强度温度猝灭激活能的直接对比。变 温 PL 所采用的泵浦激光波长为 514 nm,泵浦激光的标称功率为 80 mW。将变 温范围选择为 11.5–77 K,因为在更高温度样品的 PL 强度已被测试系统的噪声 所掩盖。两个样品的 PL 光谱在线型上与 5.1 小节所描述的结果一致。GaSbBi 量 子阱 PL 光谱强度相对 GaSb量子阱的较弱,为使两个量子阱 PL 积分强度的演 化关系便于对比,分别将变温 PL 光谱对其最低温度 (11.5 K)的 PL 光谱进行 积分强度的归一化。图 5.11 显示了 GaSb(Bi)/AlGaSb量子阱变温 PL 光谱的积 分强度演化,其中纵轴采用了对数坐标,而横轴则采用了温度的倒数。为进一 步获得两个量子阱 PL 温度猝灭关系的定量对比,采用式(4.4)对其进行拟合。 在 11.5–77 K 的温度范围内,只需一个等效的非辐射复合通道即可实现较好的 数据拟合,结果如图 5.11 所示。两个样品非辐射复合与辐射复合的速率比 C 和

82

温度猝灭激活能 ΔE 分别列于表 5.3 中。



图 5.11 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱 PL 光谱积分强度与温度关系。纵轴采用对数 坐标,横轴采用温度倒数。实线为利用式(4.4)对积分强度实验数据的拟合。

GaSb和 GaSbBi 量子阱的温度猝灭激活能 ΔE 分别为 10.85 和 12.42 meV, 远小于电子或者空穴的第一能级到势垒带边的能量间距,因此该等效非辐射 复合主要来自于量子阱内部以及界面的缺陷态。另一方面,GaSb和 GaSbBi 量 子阱的复合速率比 C 分别为 16.55 和 7.85,后者仅为前者的 47%,说明 Bi 原 子的掺入导致了该等效非辐射复合的抑制。这也可以由激活能 ΔE 的变化得到 佐证,较大的激活能意味着光生载流子难以进入非辐射复合通道。由于 (i)本 部分工作 GaSb(Bi) 量子阱变温 PL 积分强度演化的非辐射复合是一个整体的等 效通道,(ii) 在液氮温度以下的温度范围内,与材料缺陷有关的肖特基-里德-霍 尔 (Shockley-Read-Hall, SRH) 非辐射复合和俄歇复合是导致 PL 强度猝灭的主要 因素<sup>[115]</sup>,(iii) 根据前文的结果,Bi 的掺入导致了 GaSbBi 量子阱阱层晶格质量 的降低,使得 SRH 非辐射复合增强,因此 GaSbBi 量子阱相对 GaSb 量子阱等效 整体非辐射复合的降低主要来自于俄歇复合效应的抑制。

表 5.3 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱变温和变激发 PL 光谱积分强度演化的拟合 参数结果。其中  $\Delta E$  的单位为 meV, C和 k 均为无量纲。GaSbBi 量子阱变激 发 PL 积分强度分段拟合的 k 采用"低激发段/高激发段"的形式表示。

	С	$\Delta E$	k
GaSb quantum well	16.55	10.85	0.80
GaSbBi quantum well	7.85	12.42	1.20/0.94

#### 5.3.2 PL 积分强度随激发功率演化

为进一步检验 GaSbBi 量子阱的 Bi 致俄歇复合抑制效应,我们在 11.5 K 下 分别对 GaSb 和 GaSbBi 量子阱进行变激发功率的 PL 实验,激发功率变化范围 为 4-256 mW。为便于积分强度演化对比,将变激发的 PL 光谱对相应样品最



图 5.12 GaSb(Bi)/AlGaSb 量子阱 11.5 K 变激发功率 PL 光谱积分强度。纵轴和 横轴均采用对数坐标,插图为变激发功率 PL 峰位能量与激发功率的关系。

小功率 (4 mW) 的光谱进行积分强度的归一化。两个量子阱变激发 PL 积分强度的演化如图 5.12 所示,其中插图显示了变激发范围内 PL 峰位能量与功率的关系。可见即使在 256 mW 高激发下,量子阱 PL 的峰位能量没有明显红移,说明加热效应可以忽略。另外,GaSbBi 量子阱的 PL 峰位在低于 32 mW 的范围内随着激发功率的增强而显著蓝移,说明此时 GaSbBi 量子阱的发光主要来自于材料的带尾态,表明 GaSbBi 量子阱相对 GaSb 量子阱具有更多的晶格缺陷态。这与前文磁光-PL 研究的结果一致。

在静态平衡条件下,光生载流子的产生率等于复合率。半导体光生载流子 主要有三种复合方式:辐射发光复合、SRH 非辐射复合和俄歇复合。忽略半导 体的残余载流子浓度,速率方程可表达为,

$$\alpha P = B_L \Delta n^2 + B_{SRH} \Delta n + B_{Aug} \Delta n^3 , \qquad (5.3)$$

其中  $\alpha$  为入射光子与载流子之间的转化效率, $B_L$ ,  $B_{SRH}$  和  $B_{Aug}$  分别为辐射发光 复合, SRH 非辐射复合和俄歇复合的系数;而 P 和  $\Delta n$  则分别为激发功率和光 生载流子浓度。另外,测试系统所收集的 PL 信号积分强度正比于半导体的辐射 发光复合速率,即 PL 积分强度  $I \propto B_L \Delta n^2$ 。因此,不同光生载流子复合机制占 主导的情况下 PL 积分强度 I 与激发功率 P 的关系如表 5.4 所列。

采用关系  $I \propto P^k$  对 GaSb(Bi) 量子阱的变激发 PL 光谱积分强度进行拟合, 结果如图 5.12 所示, k 的结果列于表 5.3。GaSb 量子阱 k = 0.80,表明光生载流 子的复合机制主要为辐射发光复合和俄歇复合,这主要是因为 SRH 非辐射通 道在 11.5 K 的低温下受到抑制。由于 GaSbBi 量子阱在低于 32 mW 的激发功率 下主要来自于样品带尾态的发光,因此对其变功率的积分强度演化进行分段拟 合: 4-32 mW 的范围, k = 1.2; 32-256 mW 的范围, k = 0.94。GaSbBi 量子阱 两个功率段的 k 值相对于 GaSb 量子阱的都明显增大。k 值的增大可能来自于 (i) Bi 致缺陷态的增加导致 SRH 非辐射复合的增强,或者 (ii) Bi 致俄歇效应的抑 制。如果认为 GaSbBi 量子阱较大的 k 值仅来自于 SRH 非辐射复合的增强,则 不符合变温 PL 积分强度演化所得的 GaSbBi 量子阱整体等效非辐射复合受到抑 制的结果。所以,GaSbBi 量子阱的 Bi 掺入导致了材料俄歇复合的抑制。

表 5.4 不同光生载流子复合机制条件下 PL 积分强度 I 和激发功率 P 的关系。

Recombination mechanics	$P\left(\Delta n\right)$	I(P)
Radiative recombination dominates	$P \propto \Delta n^2$	$I \propto P$
SRH recombination dominates	$P \propto \Delta n$	$I \propto P^2$
Auger recombination dominates	$P \propto \Delta n^3$	$I \propto P^{2/3}$

### 5.4 本章小结

本章对 GaSbBi 量子阱的 Bi 掺入效应进行了红外调制光谱的研究。

通过 360 和 380°C 生长温度的 GaSbBi 量子阱与 GaSb 量子阱的 PL 和磁 光-PL 研究,我们发现 Bi 的引入导致 GaSbBi 量子阱台阶状界面的形成,其原 因是 Bi 致界面岛状结构和 III 族原子互扩散的共同作用。实验分析表明,虽 然 Bi 掺入降低量子阱的晶格质量而引入缺陷能级,但 Bi 原子在 380°C 生长 的 GaSbBi 量子阱中倾向于占据 V 族替代位,形成等电位掺入的稀 Bi-GaSb 量 子阱,所以激子折合质量和结合能增加而等效禁带宽度收缩。相对于 380°C 生 长的样品,360°C 生长的样品中有效的 Bi 等电位组分可以忽略,其激子特性的 变化主要是来自于 Bi 原子引入的缺陷态和晶格无序度。

为澄清 Bi 掺入对 GaSb 电子能带结构的影响,利用 PR 光谱对 GaSbBi 量子 阱和 GaSb 量子阱进行对比研究。通过 PR 光谱的线型拟合以及模型-固体理论 分析,我们确定了 GaSb(Bi) 量子阱 PR 特征的空间直接和间接跃迁来源。结果 显示,GaSb(Bi) 量子阱 Bi 的掺入导致 GaSb 价带顶上升 10 meV 和导带底下降 4 meV。这一方面表明 Bi 致价带顶上升是 GaSbBi 带隙宽度收缩的主要原因;另

一方面表明导带底下降也对 GaSbBi 的带隙收缩有贡献,其占比为(29±6)%,虽 居于次要地位但不可忽略。

另外,我们利用变温/变激发 PL 光谱的积分强度演化检验了 GaSbBi 量子阱 的 Bi 致俄歇复合抑制效应。虽然 Bi 掺入导致了晶格质量的下降和缺陷态的增 多,但变温 PL 光谱显示在 11.5-77 K 的范围内 GaSbBi 量子阱的整体等效非辐 射复合相对 GaSb 量子阱的得到了明显的降低。通过变激发 PL 积分强度的演化 分析,表明 GaSbBi 量子阱等效非辐射复合的降低有来自于俄歇复合抑制效应的 贡献。这说明 GaSbBi 量子阱 Bi 致俄歇复合抑制效应存在。

# 第六章 GaAs(Sb)/InAs 反量子点和 InPBi 的 红外 PL 光谱初探

在 Sb 化物和 GaSbBi 量子阱红外调制光谱研究经验的基础上,本章开展 InPBi 薄膜和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点红外 PL 光谱的初步探索。

随着对稀 Bi 半导体兴趣的日益增长, InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 半导体进入人们的视野。Berding 等就 InSbBi, InAsBi 和 InPBi 等半导体的理论分析表明<sup>[145]</sup>, InPBi 的合成难度大,但相对具有更大的硬度,更适合于大面积的器件,因而具有更广阔的应用空间。目前关于 InPBi 的实验研究报道非常有限<sup>[146,147]</sup>。InPBi 面临许多亟待解决的问题,其中: (i) II 元化合物 InBi 晶格呈 PbO 型四方结构而 InP 呈立方闪锌矿结构,这增大了 Bi 的 V 位掺入难度; (ii) Bi 的难以掺入使得材料容易出现缺陷和杂质,因此 InPBi 缺陷电子能带图像亟需得到建立; (iii) Bi 具有 +3 离子态,而且其与 In<sup>3+</sup>之间的物理化学差异要小于 Bi<sup>3-</sup>与 P<sup>3-</sup>之间的差异,因此材料中具有 Bi<sup>3+</sup>占据 In 位的可能,这一设想需要得到验证; (iv) Bi 原子的凝聚效应<sup>[39]</sup>导致 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 中存在 Bi 分布的不同构型,其相应的电子结构也需要得到进一步的认识。这些问题的存在使得 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的研究进展非常缓慢。最近 InPBi 的 MBE 生长取得重要成果<sup>[146,147]</sup>,引起了广泛的兴趣,这使得对 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 电子结构的研究成为迫切的需要。

顾名思义,反量子点 (quantum antidots) 具有与量子点相反的电子能带结构。量子点的电子和/或空穴受到三维的尺寸局域,形成量子化能级;而反量子点通常由窄带隙的基质包裹宽带隙的团簇构成<sup>[69]</sup>,电子和/或空穴未受到尺度局域。这一电子结构使得反量子点对电子和/或空穴产生与量子点相反的排斥效果,因此有望在量子逻辑器件中扮演重要的角色<sup>[69]</sup>。与量子点类似,反量子点的光电性能也受到界面质量、带阶准直性和掺杂特性等问题的影响。为优化器件性能,有必要发挥 PL 光谱优势以期理解反量子点电子结构和光学特性的内在机理。因此本章将利用 GaAs(Sb)/InAs 反量子点作为具体对象,对 Si 掺杂 PL 光谱的变化展开初步探索。

# 6.1 InPBi 的红外 PL 光谱探索

#### 6.1.1 Bi 组分依赖的 PL 光谱

在 InP 衬底上以 MBE 技术生长 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub><sup>1</sup>,生长温度为 275-364 °C<sup>[146]</sup>。Bi 组 分由 x 射线衍射和 SIMS 确定。此前文献报道,吸收谱所得 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的吸收边

<sup>1</sup>样品由中国科学院上海微系统与信息技术研究所的王庶民研究员课题组提供。

位于 1.2-1.3 eV 的范围,且 Bi 致禁带宽度收缩率约为 56 meV/%,但 PL 光谱的 主要特征却位于能量 0.6-1.0 eV 的范围<sup>[146,147]</sup>。吸收边和 PL 特征所表现出的较 大能量差距似乎表明 InPBi 的 PL 光谱的特征不是来自于半导体的带隙跃迁,因 此为更好地掌握和应用 InPBi 的红外发光特性,有必要首先对 InPBi 红外发光的 来源及其特性进行探索。

为此,我们在液氮温度下对一系列不同 Bi 组分的 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 进行了 PL 光 谱测试。为确认外延薄膜的 PL 特征,也在相同条件下同时测试 InP 衬底的光 谱,PL 结果如图 6.1 所示。为便于对比,图中各样品的 PL 光谱都进行了强度



图 6.1 InP 衬底和不同组分 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 样品的液氮温度 PL 光谱。其中的黑色细 实线为代表性 PL 光谱的线型拟合结果。

归一化。衬底的 PL 光谱主要包含三个部分的特征:能量位于约 1.41 eV 的尖锐主特征,能量位于约 1.39 eV 的较弱特征以及能量位于 1.03 eV 附近的宽特征。根据已报道的 InP PL 结果<sup>[148]</sup>,约 1.41 eV 处的主特征主要来自于 InP 的禁带跃迁,1.39 eV 处的特征来自于 InP 的带边浅能级结构,而 1.03 eV 处的 PL 特征则被认为来自于衬底的深能级发光。与衬底相比,InP 外延薄膜 (InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, *x* = 0) PL 光谱的整体线型发生微小变化:在约 1.15 eV 的能量位置似乎新增了一个 PL 包络,其与衬底的深能级发光结合在一起,使得 1.2 eV 以下的 PL 宽特征表观上稍微蓝移。低温生长的 InP 薄膜容易出现 P 反位 (P<sub>In</sub>) 缺陷,该缺陷的束缚能级为位于导带底以下约 0.23 eV 处的施主能级<sup>[149]</sup>,因此在误差范围内,InP 薄膜的新增 PL 包络被归结于 P<sub>In</sub> 到 InP 价带顶的跃迁。对于掺

入 Bi 的样品,仅 0.1% 的组分便使得 PL 线型发生显著的变化,其主要表现 为:约 1.41 eV 处 InP 带隙跃迁相关的 PL 特征消失,而在 0.8-1.4 eV 的范围 内出现若干个宽度很大的 PL 特征。当 Bi 组分增加至 0.5%,只有位于约 1.04 eV 处的特征;Bi 组分继续增高至 1.0%,在 0.8 eV 的位置开始出现新的低能特 征;当 Bi 组分大于 1.7% 时,再次出现一个位于约 0.65 eV 处的低能量特征, 同时 1.04 eV 处的特征随着 Bi 组分的继续增加而逐步湮灭,高于 1.7% Bi 组分 样品的 PL 光谱具有很大的线型相似性。总体而言,InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> PL 光谱随着 Bi 组 分的增大主要表现为,高能量端的 PL 特征逐渐猝灭而低能量端的特征逐渐产 生。表观地,如果认为 PL 光谱的最高能量特征反映的是 InPBi 的禁带宽度, 则 InPBi 的带隙收缩与 Bi 组分并不成线性关系;而且若强行采用线性关系拟合 禁带宽度-Bi 组分的演化,则 InPBi 的带隙收缩率约为 250 meV/%Bi。这个数据 与吸收谱<sup>[147]</sup>和 BAC 模型<sup>[34]</sup>的估算都相差甚远,显然不合理。因此 PL 光谱的特 征反映的应当是 InPBi 缺陷能级相关的跃迁。

为更好地理解 InPBi PL 特征与 Bi 组分的演变关系,我们采用洛伦兹-高斯线型进行光谱拟合。图6.1 显示几个代表性的拟合结果: InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> (x≠ 0)的 PL 光谱均可用 2-3 个洛伦兹-高斯特征进行很好的拟合,但衬底和 InP 外 延膜的光谱则需 4-5 个 PL 特征,而且特征主要集中在 InP 的近带边部分。 拟合所得 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> PL 特征的能量与 Bi 组分的关系如图6.2 所示。结果显



图 6.2 PL 光谱 拟 合 特 征 能 量 与 Bi 组 分 的 关 系 。 点 划 线 为 文 献 报 道 InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的 Bi 致禁带宽度收缩的演化<sup>[147]</sup>。红色实线为几个 PL 特征能量的演化辅助线,可见若干 PL 特征的能量在一定 Bi 组分范围内保持恒定。

示,涉及 InPBi 的 PL 光谱特征主要有 4 个,分别在图 6.1 中被标注为特

征  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$ , 其能量分别为 1.029, 0.958, 0.800 和 0.654 eV。这 4 个特 征的强度随着 Bi 组分的增加而相应变化, 但是在所出现的范围内其能量几乎不 依赖于 Bi 组分的变化。这明显不同于通常的稀 Bi 半导体 PL 峰位随 Bi 组分增 大而连续红移的现象。由于在 InP 衬底的 PL 光谱中也存在一个能量约为 1.029 eV 的特征,所以 InPBi 的特征  $\alpha$  是否来自于衬底还需其他实验才能做进一步的 判断。但是衬底的 PL 光谱中不存在与特征  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  能量相应的 PL 特征, 因 此可以确定, 这 3 个特征是由于 Bi 的掺入所导致的。

#### 6.1.2 InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> 变温 PL 光谱

为进一步认识 InPBi PL 光谱特征的来源,我们以 InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> 作为代表进 行大范围变温 PL 研究。图 6.3 显示了 InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> 若干温度点的 PL 光谱及其 代表光谱的洛伦兹-高斯线型拟合结果。PL 线型在低于 110 K 的范围随着温度的



图 6.3 InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> 的变温 PL 光谱及其代表性的线型拟合结果。黑色细实线为洛伦兹-高斯线型的特征。

增加几乎不变。但在 110-280 K 的温度范围内, PL 光谱的主体发生了明显的表 观红移。通过线型拟合发现,在 10 K 的低温下, PL 光谱唯像地包含 3 个 PL 特 征,其能量分别为 1.042,0.950 和 0.804 eV,分别被标记为 A, B 和 C。随着温度的升高,特征 A 首先在 110 K 猝灭;在 180 K 的光谱中,特征 B 也消失,但同时在低能端的 0.655 eV 处出现一个新的 PL 特征,标记为 D;直至温度升高到 280 K,特征 C 和 D 仍然存在,而且特征 D 在光谱中已经处于优势地位。这表明 110-280 K PL光谱的表观红移主要来自于不同特征发光强度的竞争。

有意思的是,如果将变温 PL 光谱结果与变 Bi 组份的 PL 光谱结果(图6.1 和 图6.2)对比,发现在误差允许的范围内,特征 A,B,C和 D 在能量上分别与 图6.1 中的特征  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  对应。这可能说明,PL 特征所对应能级的跃迁几 率受到 InPBi 的 Bi 组分和晶格温度的调控。

InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> PL 特征能量与温度的关系如图6.4 所示。采用 Varshni 公式(4.1) 进行拟合<sup>[93]</sup>,  $\beta$  设定为 InP 带隙温度演化的参数,即 $\beta$  = 162 K<sup>[58]</sup>,结果如图6.4 实线所示。特征 A, B, C 和 D 的拟合参数  $\alpha$  分别为 0, 0.040, 0.065 和 0.110 meV/K,远小于 InP 禁带宽度的  $\alpha$  值 (0.363 meV/K<sup>[58]</sup>)。这表明 PL 特征 所对应的跃迁与导带底无关<sup>[4]</sup>。



图 6.4 InP<sub>0.9887</sub>Bi<sub>0.0113</sub> PL 特征能量与温度的关系。实线为 Varshni 公式拟合。

#### 6.1.3 PL 特征的可能来源

基于 InPBi 的变 Bi 组分和变温度 PL 光谱的演化结果,我们对 PL 特征的可能来源进行分析讨论。考虑 Bi 在 InPBi 中的几种最有可能的作用:

(i) 类似于通常的稀 Bi 半导体,孤立 Bi 原子占据 V 位并在价带中形成共振 能级,通过 BAC 效应使 InP 的价带顶上移。在 InPBi 中,PL 特征能量随 Bi 组 分的增加几乎不变,因此 Bi 的这种作用无法合理解释 PL 光谱的变 Bi 组分演 化,不应当是 Bi 原子的主要作用。

(ii) 晶格缺陷和 Bi 组分的空间不均匀导致半导体存在严重的带尾态。虽然 这有可能解释吸收谱和 PL 光谱所反映的能量差异,但却无法解释 PL 特征能量 的温度演化行为。如果半导体存在着带尾态,变温 PL 光谱特征应当呈现出能量 演化的 S 型曲线<sup>[150]</sup>,然而变温 PL 实验表明 InPBi 特征能量具有很大的温度不 敏感性。

(iii) Bi 原子在 InPBi 中形成了 Bi 团簇 (cluster) 结构<sup>[39]</sup>。Bi 团簇在稀 Bi 半导体的价带顶附近引入一系列受主能级。此前已有关于 GaAsBi 和 GaPBi 中 Bi 团簇的紧束缚计算报道<sup>[39]</sup>。稀 Bi 半导体的 Bi 团簇具有多种稳定的构型, Bi 组分 0-4.88% 范围内 Bi 团簇的不同构型所对应的受主能级主要位于价带顶以上 0.15-0.5 eV 的范围。虽然目前尚未有关于 InPBi Bi 团簇的类似报道, 但是由于 Bi 能级相对真空能级可认为几乎不变且 InP 的价带顶介于 GaP 和 GaAs 之间(图 1.4),所以我们假设 InPBi 中 Bi 团簇不同构型所导致的受主能级也应当位于相似的能量位置。由于低温生长 InP 存在 P<sub>In</sub> 缺陷,其能级位于导带底以下约 0.23 eV 处<sup>[149]</sup>,因此考虑到 InPBi PL 特征的能量位置,可以初步认为 InPBi PL 特征来自于 P<sub>In</sub> 施主能级到 Bi 团簇不同构型所对应受主能级的跃迁。这也与 InPBi 变温 PL 能量-温度不敏感的结果吻合。根据这个模型, InPBi 中 Bi 团簇不同构型所导致的受主能级被分别确定为价带顶以上约 0.16, 0.23, 0.39 和 0.54 eV 的位置。

(iv) Bi 以 Bi<sup>3+</sup> 的形式占据 III 位,形成新型 In<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>P 材料。虽已有文献报 道 GaAsBi 中 Bi<sub>Ga</sub> 的存在<sup>[151]</sup>,但其主要作为反位缺陷<sup>[152]</sup>。由于 InPBi 中 Bi<sup>3+</sup> 和 In<sup>3+</sup> 之间相对于 Bi<sup>3-</sup> 和 P<sup>3-</sup> 之间具有更多的物理化学共性,所以存在 Bi 等电 位占据 III 位的可能。目前对此假设认识还非常有限,尚需深入研究。

综上所述,我们对 InPBi 进行了变 Bi 组分和变温 PL 光谱的初步探 索。InPBi PL 光谱特征主要出现在 0.5-1.2 eV 的波段。PL 特征能量在所出 现的 Bi 组分范围内几乎不依赖于组分的变化;但随着 Bi 组分的增加,高能量 的 PL 特征逐步猝灭而低能量的特征开始出现。变温 PL 光谱显示 InPBi PL 特 征的能量也几乎不随温度的改变而变化,但是温度的升高使得高能量特征逐 渐消失而低能量特征逐步出现。我们对 PL 特征的可能来源进行了初步的分 析。InPBi 的 PL 特征有可能来自于 P<sub>In</sub> 施主能级到 Bi 团簇不同构型所对应受主 能级的跃迁,但仍需更多的后续研究才能深入理解 InPBi 的内在机理。

# 6.2 GaAs(Sb)/InAs 反量子点红外 PL 光谱探索

#### 6.2.1 样品生长和结构描述

反量子点是逻辑电子器件的重要材料。尽管已有 GaAs/InAs 反量子点的 报道<sup>[153,154]</sup>,但均未涉及到光学特性和电子结构的研究。本部分工作将利用 变温 PL 光谱初步探索 GaAs(Sb)/InAs 反量子点的 Si 掺杂效应。样品生长的过 程为:以 InAs 为衬底采用 MOCVD 技术,在 200 nm InAs 缓冲层的基础上沉积 2.4 ML 的 Si 掺杂 GaAs 或 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>,在应力作用下形成零维点状结构,然后覆盖 50 nm 的 InAs 层,此过程重复 5 个周期。反量子点中 Si 的掺杂浓度约为 1 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>。为对比研究 Si 掺杂的影响,还同时生长了 10 个周期相同结构的无掺杂 GaAs/InAs 反量子点作为参考样品。图 6.5 显示了未覆盖 InAs 层的 Si 掺杂 GaAs/InAs 反量子点的 AFM 形貌结构。样品具有高质量和分布均匀的点状结构。反量子点直径的平均尺寸被估计约为 20 nm,相邻点结构中心的面内间距约为 30 nm。



图 6.5 未覆盖 InAs 层的 Si 掺杂 GaAs/InAs 反量子点的 AFM 形貌。

# 6.2.2 Si 掺杂样品的变温 PL 光谱

参考 GaAs/InAs 和掺杂 GaAs(Sb)/InAs 反量子点的 11.5-115 K 变温 PL 光 谱分别如图 6.6 (a), (b) 和 (c) 所示。对三个样品的系列变温 PL 光谱进行洛伦 兹-高斯线型拟合,代表温度 11.5 K 和 115 K 的拟合结果被显示在图 6.6 中。 结果表明,对于无掺杂的 GaAs/InAs 参考反量子点,11.5 K 下 PL 光谱包括两 个分别位于 0.403 和 0.416 eV 的较强 PL 特征和两个分别位于 0.375 和 0.412 eV 的较弱特征。随着温度的升高,两个弱 PL 特征逐步猝灭或者合并,而两个 较强 PL 特征直至 115 K 仍存在。根据关于 InAs 体材料的研究结果<sup>[85]</sup>,0.416 eV 的 PL 特征来自于 InAs 的带隙跃迁而其他低能特征来自于 InAs 近带边缺陷 相关的跃迁。InAs 带间跃迁 PL 特征被标记为 BB 而带边缺陷跃迁特征被标记 为 D,如图 6.6 (a) 所示。值得一提的是,高温下 BB 特征线型的不对称主要是因 为 InAs 体材料带边光生载流子的热填充。在线型拟合中,热填充高能尾也被放



图 6.6 无掺杂 GaAs/InAs (a), Si 掺杂 GaAs/InAs (b) 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub> /InAs (c) 反 量子点的变温 PL 光谱。点线和短划线为线型拟合结果。

置了一个洛伦兹-高斯包络。尽管如此,该洛伦兹-高斯包络并不对应任何的新跃 迁过程,而是应当归结于 InAs 的带隙跃迁。换而言之,在参考反量子点中仅观 察到 InAs 相关的 PL 特征。

Si 掺杂反量子点的 PL 光谱除了包含参考样品的所有 PL 特征,还额外 出现一个位于约 0.44 eV 处的高能量特征,被标记为 HEF,如图 6.6 (b) 和 (c) 的绿色点线所示。低温下 InAs 相关 PL 特征强度很大,HEF 在 PL 光谱中难 以察觉;随着温度的升高,特征 HEF 在 PL 光谱中的比重逐渐增加。这表 明 HEF 强度的温度猝灭率要比 InAs 相关特征的慢。值得注意的是,Si 掺 杂 GaAs/InAs 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>/InAs 反量子点的特征 HEF 具有几乎一致的能量 位置和变温演化行为。这也就意味着 HEF 与 Sb 的组分无关,其并非来自 于 GaAs 或者 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub> 点状结构的内部。

样品特征 BB 和 HEF 的能量-温度演化如图6.7 (a) 所示。特征 BB 的能 量随着温度的升高单调红移,Varshni 经验公式<sup>[93]</sup>的拟合结果为:  $\alpha = 0.204$ meV/K, $\beta = 93$  K。这一结果与 InAs 禁带宽度的结果非常接近<sup>[58]</sup>,再次证明了 特征 BB 来自于 InAs 的带隙跃迁。Si 掺杂 GaAs/InAs 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>/InAs 样 品的特征 HEF 具有几乎相同的变温行为:低于 40 K 时能量随着温度的升高单 调蓝移,而在 40–115 K 的区间内则表现出 Varshni 形式的单调红移。40 K 以 上能量-温度演化的拟合结果为:  $\alpha = 0.433$  meV, $\beta = 93$  K [如图6.7 (a)]。特 征 HEF 在低温下存在约 15 meV 的能量局域。此前在其他量子点材料中也发现
类似的非单调变温 PL 能量演化的行为,该行为来自于量子点尺寸的非均匀性和载流子的热致转移<sup>[155,156]</sup>。这就意味着特征 HEF 虽然不是来自 GaAs(Sb)的内部,但也与点状结构的尺寸非均匀有关。特征 HEF 在 40–115 K 温度范围内的能量红移速率比特征 BB 的大,原因可能为:(i)特征 HEF 具有更强的载流子-声子相互作用,(ii)特征 HEF 内部的高能部分相对于低能部分的强度猝灭更快,表观上表现出能量的快速降低。



图 6.7 三个样品 PL 特征 BB 和 HEF 的能量 (a) 和 FWHM (b) 的温度演化。短 划线代表拟合结果,而点划线则为温度演化的辅助线。QAD:反量子点。

图 6.7 (b) 显示了三个样品 PL 特征 HEF 和 BB 的 FWHM-温度演化关系。 三个样品特征 BB 的 FWHM 随温度的升高单调展宽,展宽速率约为 0.074 meV/T。类似于 PL 能量的行为,Si 掺杂 GaAs/InAs 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>/InAs 样品 特征 HEF 的 FWHM 也具有几乎相同的变温行为:5-40 K 范围内 FWHM 随温 度升高而降低,40-100 K 范围内展宽,最后在 100 K 以上的温度趋向饱和。 值得注意的是,对于特征 HEF,FWHM 变温演化极小值所对应的温度点与能 量演化极大值所对应的温度点几乎一致。这与文献报道的量子点变温 PL 行为 非常相似,再次说明特征 HEF 与反量子点的尺寸非均匀性有关<sup>[155,156]</sup>。40-100 K 范围内特征 HEF 的 FWHM 展宽速率比特征 BB 的大,说明特征 HEF 在此范 围内具有更强的声子散射效应。而高于 100 K 下 FWHM 饱和则可能来自于特 征 HEF 内部高能部分的温度猝灭。

在 Si 掺杂 GaAs/InAs 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>/InAs 样品中,特征 HEF 积分强度的光谱比重与温度的演化关系如图 6.8 所示。两个掺杂样品特征 HEF 的光谱比重-温度演化行为也几乎一致:HEF 比重由低温下的 0.1 以类指数的形式增长到 115 K 下占主导地位的 0.6。这种现象的原因可能来自于两方面:(i)特征 HEF 强度的温度猝灭效应相对较弱;(ii)额外载流子注入到特征 HEF 相关的能级/能带。由于特征 HEF 的变温能量和 FWHM 演化都表明相关跃迁具有较大的载流子-声子相互作用,如果认为 PL 强度猝灭主要由声子散射导致,则特征 HEF 不应当具有更弱的温度猝灭效应。另一方面,由于特征 HEF 仅在 Si 掺杂的样品中出现,其应当与掺杂的载流子有关。因此,HEF 光谱比重的温度演化行为应当与 Si 掺杂导致载流子注入有关。



图 6.8 Si 掺杂 GaAs/InAs 和 GaAs<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>/InAs 样品特征 HEF 积分强度的 PL 光 谱比重与温度的演化关系。点划线为其演化辅助线。

#### 6.2.3 特征 HEF 的可能来源

由于特征 HEF 与 Si 掺杂有关而与反量子点的 Sb 组分无关,下面以 GaAs/InAs 反量子点为例分析 PL 特征 HEF 的来源。GaAs/InAs 反量子点中,(i) GaAs 和 InAs 存在约 7% 的晶格常数失配<sup>[58]</sup>,所以反量子点的 GaAs 点状结构和 相邻的 InAs 壳层分别受到张应变和压应变,而远离 GaAs 点状结构的 InAs 则完 全晶格弛豫;(ii) 根据 AFM 形貌的估计,相邻点状结构中心的间距在生长方向 约为 50 nm,在面内方向约为 30 nm,已大于应变 InAs 壳层的尺度<sup>[157]</sup>。

假定: (i) GaAs 点状结构完全应变,(ii) GaAs 邻近的 InAs 壳层受到无方向 差别的应变梯度。已知无应变时 GaAs 的导带底 (E<sub>C</sub>) 比 InAs 的高 0.836 eV,而 价带项则比 InAs 的低 0.266 eV<sup>[58,68]</sup>。受到约 7% 的张应变时,根据模型-固体

理论<sup>[68]</sup>, GaAs 的 E<sub>C</sub> 约下降 0.539 eV, 重空穴价带顶 (E<sub>HH</sub>) 约下降 0.270 eV, 而轻空穴价带顶 (E<sub>LH</sub>) 则约上移 0.453 eV。所以,应变 GaAs 的 E<sub>C</sub> 和 E<sub>HH</sub> 分别 高于和低于 InAs 的相应能级,电子和重空穴均不受到尺寸局域,表现为典型 的反量子点能带结构。但 GaAs 的 E<sub>LH</sub> 却高于 InAs 的,与 E<sub>C</sub> 共同形成 II 类能 带结构。GaAs 点状结构邻近的 InAs 壳层受到相应的梯度压应变,其电子能 带结构也会产生相对应的变化。值得一提的是,压应变导致 InAs 禁带宽度增 大。因此,GaAs/InAs 反量子点的电子能带结构示意图如图 6.9 所示,其中压应 变 InAs 区域的重空穴子带形成类三角阱的结构。



图 6.9 Si 掺杂 GaAs/InAs 反量子点能带结构、掺杂电子转移和 PL 发光过程示意图。蓝短划线表示掺杂电子转移和复合过程,蓝实线箭头表示内建电场 E。

基于这一能带结构,PL 特征 HEF 的来源可初步得到解释。无掺杂样品中光 生载流子(浓度约为10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>)弛豫至无应变 InAs 区域辐射复合,PL 光 谱表现出 InAs 带边相关的跃迁特征。虽然光生重空穴和轻空穴分别有可能分 布于应变 InAs 壳层和 GaAs 点状结构中,但电子弛豫至无应变 InAs 区域。由 于(i)空间间接跃迁的辐射复合速率很低,(ii) GaAs 点状结构或应变 InAs 壳层 的体积在样品中的占比很小,因此即使这些电子-空穴对存在辐射复合,其强度 也很弱,难以从无应变 InAs 带边相关的 PL 信号中识别出来。

而 Si 掺杂在 GaAs 中引入一施主能级<sup>[158]</sup>,该能级在图 6.9 中被标为 D。一 定温度下,施主能级的电子热激活至 GaAs 的 E<sub>C</sub>,从而弛豫至 InAs 导带底。虽 然 Si 掺杂也有可能在 GaAs 中引入受主能级<sup>[158]</sup>,但激活到 GaAs 价带的空穴弛 豫至 GaAs 的轻空穴子带,仍处于 GaAs 内部。这也就意味着,即使不存在光辐 照,Si 掺杂样品的 InAs 中也存在剩余电子。因此,InAs 区域准费米能级的位 置  $\epsilon_{Fn}$  需要被考虑。InAs 剩余电子的浓度  $n \subseteq \epsilon_{Fn}$  的关系可以表达为,

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E)g_c(E)dE, \qquad (6.1)$$

其中 f(E) 为电子的费米分布函数,  $g_c(E)$  为导带的态密度分布函数,

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \epsilon_{Fn})/k_B T] + 1},$$
  

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} (\frac{2m^*}{\hbar^2})^{3/2} (E - E_c)^{1/2}.$$

式中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $m^*$  为 InAs 的电子有效质量。需要指明的是,(i) 反 量子点 Si 掺杂的浓度约为 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,所以注入 InAs 的电子浓度被估计为 10<sup>17</sup> – 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,(ii) 当掺杂电子热转移至 InAs 区域后,GaAs 点状结构在宏 观上带有正电,从而形成内建电场限制电子的扩散长度。根据式(6.1)的估 算,Si 掺杂条件下  $\epsilon_{Fn}$  大约位于 InAs 导带底以上 25 – 110 meV 的范围,如 图 6.9 的点划线所示。这也就意味着压应变 InAs 区域的导带底也存在可观的 电子浓度。同时由于重空穴子带类三角阱的存在导致部分重空穴分布于压应 变 InAs 区域,所以压应变 InAs 区域内部也就形成空间直接的 PL 跃迁,其信 号得到增强并在 PL 光谱中得以显现。由于压应变 InAs 的禁带宽度大于无应 变 InAs 的,因此应变 InAs 带隙跃迁的 PL 能量大于无应变 InAs 的相应跃迁能 量,PL 光谱的特征 HEF 来自于压应变 InAs 的带隙跃迁。

基于这个模型,特征 HEF 的变温行为可解释如下。11.5 K 下,掺杂电子 主要被束缚于 GaAs 的施主能级中,注入 InAs 区域的电子浓度非常小, $\epsilon_{Fn}$  的 位置很低,因此特征 HEF 的 PL 能量较低、积分强度比重较小。在温度升 高至 40 K 的过程中,一方面更多的掺杂电子热逃逸并注入 InAs 区域,另 一方面应变 InAs 壳层类三角阱中的重空穴发生热重分布[155,156],从而使得特 征 HEF 的 PL 能量升高、强度比重增大同时 FWHM 减小。高于 40 K,除了来 自于 GaAs 的电子注入, InAs 的载流子-声子散射和 PL 强度猝灭也开始扮演重 要的角色。通常压应变 InAs 由于晶格收缩,声子对载流子的影响更为明显, 因此特征 HEF 的变温能量红移和 FWHM 展宽都相对于无应变 InAs 的 PL 特 征(特征 BB)表现出更大的变化速率。同时,特征 HEF 高能部分对应着大 压应变的 InAs 区域,该区域晶格质量相对较差,非辐射复合速率较大,因 此特征 HEF 高能部分的温度猝灭加大能量的红移速率,并导致 FWHM 的高 温饱和。至于特征 HEF 积分强度比重的变温演化,一方面电子的注入使得特 征 HEF 的温度猝灭较慢;另一方面随着温度的升高,更多的电子热逃逸则意 味着 GaAs 具有更多的正电荷,从而吸引电子分布于应变 InAs 区域,因此特 征 HEF 的积分强度比重随着温度的升高而显著增大。

### 6.3 本章小结

本章利用红外 PL 对 InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点开展初步的探索。

InP<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> PL 光谱在 0.5–1.2 eV 的范围内存在若干带下红外特征。这些特征 的能量在所出现的组分范围内几乎不依赖于 Bi 组分的变化。但 Bi 组分的增加 却使高能量 PL 特征的相对强度降低而低能量特征的相对强度增强。另一方面, 变温 PL 光谱显示 InPBi 的带下特征能量对温度很不敏感,但温度的升高却使 高能量特征逐渐猝灭而低能量特征逐步显现。我们对 Bi 的几种作用和 PL 光谱 特征的可能来源进行了初步的分析: Bi 在 InPBi 中形成不同构型的团簇, PL 特 征可能来自于 P<sub>In</sub> 施主能级到 Bi 团簇不同构型受主能级的跃迁; 另一种可能 是, Bi 以 Bi<sup>3+</sup> 形式占据 III 位,但该可能还需进一步的实验和理论探索。

我们在 Si 掺杂 GaAs(Sb)/InAs 反量子点 PL 光谱中发现能量约 0.45 eV 的高能量 PL 特征。该特征虽与 Si 掺杂有关但不依赖于 Sb 组分,排除了其来自于 GaAs(Sb) 内部的可能。通过这个特征的能量、FWHM 和积分强度比重的温度演化,我们提出了一个初步模型来解释该高能量 PL 特征的来源。由于 Si 掺杂导致 InAs 区域的剩余电子注入,压应变 InAs 壳层存在了电子分布,使得壳层的禁带跃迁几率增强。0.45 eV 的高能量 PL 特征来自于压应变 InAs 壳层的禁

# 第七章 总结和展望

# 7.1 总结

本工作采用基于步进扫描 FTIR 光谱仪的红外调制 PL 和 PR 光谱技术研究 以 InSb 薄膜、InAs/GaSb 超晶格和 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱为代表的 III-V 族 窄禁带 Sb 化物以及 GaSb(Bi) 单量子阱的电子能带结构和光学性质,并开 展 InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点的初步探索。取得以下的主要结果:

(i) 采用变条件红外调制 PL 和/或 PR 技术分别研究了 InSb 薄膜的近带 边电子结构、类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的退火温度效应和不同界面类 型 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱的载流子跃迁特性。我们首先通过变温 PR 光谱描绘 了 InSb 薄膜近带边共振/束缚能级的电子结构图像。在此基础上,不同退火温度 的类 InSb 界面 InAs/GaSb 超晶格的变温/变功率 PL 结果表明,450 和 470°C 退 火导致界面 Sb/As 原子互交换而 500°C 退火额外激活 In/Ga 原子互交换。以此 建立退火温度导致界面原子交换和界面模糊的唯像模型,并阐明原子交换和 非辐射复合通道的内在联系。这部分工作表明,界面质量的优化是提升 II 类 能带结构材料 InAs/GaSb 超晶格光电性能的重要途径。为进一步对比界面类 型对 II 类载流子跃迁特性的影响,利用磁光-PL 对类 InSb 和类 GaAs 界面 的 II 类 InGaSb/InAs/AlSb 量子阱进行研究。两种界面量子阱的局域态 PL 均反 映载流子在生长方向和面内方向的空间分离跃迁特性;而类 InSb 界面量子阱的 非局域态 PL 表现出 II 类和 I 类跃迁共存的行为,其原因为界面能级带阶导致的 电子和空穴在类 InSb 界面处的分布。

(ii) GaSbBi/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Sb 单量子阱的 Bi 掺入引起界面岛状结构的出现和 III 族 Al/Ga 原子互扩散的增强,从而共同导致 GaSbBi 量子阱界面的类台阶状结 构。360°C 生长的量子阱中 Bi 的有效等电位掺入组分可以忽略,其激子特性的 变化主要来自于 Bi 致缺陷态和晶格无序度;而 380°C 生长的量子阱中 Bi 倾向 于占据 V 族替代位,形成等电位掺入的稀 Bi 量子阱,等效带隙收缩,其激子变 化由等电位 Bi 掺入和晶格无序共同导致。PR 对有效等电位 Bi 掺入 GaSbBi 量 子阱和参考 GaSb 量子阱电子跃迁图像的对比研究表明,Bi 掺入导致 GaSb fi 带顶和导带底分别上升 10 meV 和下降 4 meV。导带底下降对 GaSbBi 带隙收缩 的贡献为 (29±6)%。此结果澄清了 Bi 掺入对 GaSb 导带底的影响,GaSbBi 的 价带 BAC 效应仍是禁带宽度收缩的主要原因,但 Bi 致导带底的变化也不可忽 略。此外,我们还利用变温/变激发的 PL 强度演化检验了 Bi 掺入对 GaSbBi 量 子阱俄歇复合的抑制效应。 (iii) 本工作还利用变温红外 PL 开展了 InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点的初步探索。变 Bi 组分和变温 PL 的演化表明 InPBi 的禁带下 PL 特征能量几乎不依赖于 Bi 组分和晶格温度。InPBi 的禁带下 PL 特征可能来自于 P<sub>In</sub> 施主能级到不同构型 Bi 团簇所对应受主能级的跃迁。InPBi PL 特征也可能与 Bi<sup>3+</sup> 占据 III 位有关,但仍需深入研究。GaAs(Sb)/InAs 反量子点的 Si 掺杂导致约 0.45 eV 处出现 PL 特征。通过该特征的变温演化,我们初步将其归因于压应变 InAs 区域的禁带跃迁。Si 掺杂引起的电子注入使得该跃迁在 PL 谱中得以显现。

### 7.2 展望

在上述结果的基础上,后续工作可就以下方面展开深入研究:

(i) 在界面类型相关的 II 类 Sb 化物方面,本工作主要通过变条件的红外调制 PL 获取界面特性和载流子行为的信息。PR 光谱相对于 PL 能反映更多的跃迁过程,因此可针对高质量样品利用 PR 技术获取界面的相对位置,有望更直观地确认 II 类 Sb 化物的界面电子结构。

(ii) 本工作所涉及的 GaSbBi 单量子阱结构相对有限。后续工作可针对 Bi 组分、阱层厚度等系列条件开展系统的 PL 和/或 PR 研究,有望建立电子结构、载流子有效质量等与样品条件的对应关系。

(iii) 本工作开展了 InPBi 和 GaAs(Sb)/InAs 反量子点红外 PL 光谱的初步探 索。后续工作可结合不同组分 InPBi 的变条件(温度、磁场等) PL 和/或 PR 光 谱,进一步澄清带下 PL 特征的来源并建立材料物理参数与 Bi 组分的联系。另 一方面可针对 GaAs(Sb)/InAs 反量子点实现 PR 光谱对材料电子能级结构的直接 表征,从而摸索电子结构和光学特性的关系。

参考文献

- [1] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学. 科学出版社, 2005.
- [2] T. N. Casselman and G. L. Hansen. An investigation of the far infrared optical properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te. J. Vac. Sci. Technol. A, 1(3), 1983.
- [3] J. Shao, X. Lü, S. Guo, W. Lu, L. Chen, Y. Wei, J. Yang, L. He, and J. Chu. Impurity levels and bandedge electronic structure in as-grown arsenic-doped HgCdTe by infrared photoreflectance spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 80(15):155125, 2009.
- [4] X. Zhang, J. Shao, L. Chen, X. Lü, S. Guo, L. He, and J. Chu. Infrared photoluminescence of arsenic-doped HgCdTe in a wide temperature range of up to 290 K. J. Appl. Phys., 110:043503, 2011.
- [5] J. Shao, L. Chen, W. Lu, X. Lü, L. Zhu, S. Guo, L. He, and J. Chu. Backside-illuminated infrared photoluminescence and photoreflectance: Probe of vertical nonuniformity of HgCdTe on GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 96:121915, 2010.
- [6] A. I. D'Souza, L. C. Dawson, C. Staller, P. S. Wijewarnasuriya, R. E. Dewames, W. V. Mclevige, J. M. Arias, D. Edwall, and G. Hildebrandt. Large VLWIR Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te photovoltaic detectors. *J. Electron. Mater.*, 29(6):630, 2000.
- [7] Junhao Chu, Yongsheng Gui, Biao Li, and Dingyuan Tang. Determination of cut-off wavelength and composition distribution in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *J. Electron. Mater.*, 27(6):718, 1998.
- [8] D. H. Zhang, W. Liu, Y. Wang, X. Z. Chen, J. H. Li, Z. M. Huang, and Sam S. Y. Zhang. InSbN alloys prepared by two-step ion implantation for infrared photodetection. *Appl. Phys. Lett.*, 93(13):131107, 2008.
- [9] J. J. Lee, J. D. Kim, and M. Razeghi. Growth and characterization of InSbBi for long wavelength infrared photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 70(24):3266, 1997.
- [10] M. Razeghi. Type II superlattice enables high operating temperature. SPIE Newsroom (published online), 2005.
- [11] M. J. Yang, C. H. Yang, B. R. Bennett, and B. V. Shanabrook. Evidence of a hybridization gap in "semimetallic" InAs/GaSb systems. *Phys. Rev. Lett.*, 78(24):4613, 1997.
- [12] Paulo Piquini, Alex Zunger, and Rita Magri. Pseudopotential calculations of band gaps and band edges of short-period (InAs)<sub>m</sub>/(GaSb)<sub>m</sub> superlattices with different substrates, layer orientations, and interfacial bonds. *Phys. Rev. B*, 77(11):115314, 2008.
- [13] M. Walther, J. Schmitz, R. Rehm, S. Kopta, F. Fuchs, J. Fleiner, W. Cabanski, and J. Ziegler. Growth of InAs/GaSb short-period superlattices for high-resolution midwavelength infrared focal plane array detectors. J. Cryst. Growth, 278:156, 2005. 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy.
- [14] Y. Wei, A. Gin, M. Razeghi, and G. J. Brown. Advanced InAs/GaSb superlattice photovoltaic detectors for very long wavelength infrared applications. *Appl. Phys. Lett.*, 80:3262, 2002.

- [15] H. Mohseni, V. I. Litvinov, and M. Razeghi. Interface-induced suppression of the Auger recombination in type-II InAs/GaSb superlattices. *Phys. Rev. B*, 58(23):15378, 1998.
- [16] Binh-Minh Nguyen, Darin Hoffman, Pierre-Yves Delaunay, and Manijeh Razeghi. Dark current suppression in type II InAs/GaSb superlattice long wavelength infrared photodiodes with M-structure barrier. *Appl. Phys. Lett.*, 91:163511, 2007.
- [17] Yajun Wei, Andrew Hood, Haiping Yau, Aaron Gin, Manijeh Razeghi, Meimei Z. Tidrow, and Vaidya Nathan. Uncooled operation of type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes in the midwavelength infrared range. *Appl. Phys. Lett.*, 86(23):233106, 2005.
- [18] Jian V. Li, Cory J. Hill, Jason Mumolo, Sarath Gunapala, Shin Mou, and Shun-Lien Chuang. Midinfrared type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes toward room temperature operation. *Appl. Phys. Lett.*, 93(16):163505, 2008.
- [19] Stephen Myers, Elena Plis, Arezou Khoshakhlagh, Ha Sul Kim, Yagya Sharma, Ralph Dawson, Sanjay Krishna, and Aaron Gin. The effect of absorber doping on electrical and optical properties of nBn based type-II InAs/GaSb strained layer superlattice infrared detectors. *Appl. Phys. Lett.*, 95(12):121110, 2009.
- [20] Paritosh Manurkar, Shaban Ramezani-Darvish, Binh-Minh Nguyen, Manijeh Razeghi, and John Hubbs. High performance long wavelength infrared mega-pixel focal plane array based on type-II superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 97(19):193505, 2010.
- [21] Y. Zhang, W. Ma, Y. Wei, Y. Cao, J. Huang, K. Cui, and X. Guo. Narrow-band long-/verylong wavelength two-color type-II InAs/GaSb superlattice photodetector by changing the bias polarity. *Appl. Phys. Lett.*, 100(17):173511, 2012.
- [22] Zhicheng Xu, Jianxin Chen, Fangfang Wang, Yi Zhou, Chuan Jin, and Li He. Interface layer control and optimization of InAs/GaSb type-II superlattices grown by molecular beam epitaxy. J. Cryst. Growth, 386:220, 2014.
- [23] Xing Junliang, Zhang Yu, Liao Yongping, Wang Juan, Xiang Wei, Hao Hongyue, Xu Yingqiang, and Niu Zhichuan. Investigation of interfaces in AlSb/InAs/Ga<sub>0.71</sub>In<sub>0.29</sub>Sb quantum wells by photoluminescence. J. Appl. Phys., 116(12):123107, 2014.
- [24] R. M. Feenstra, D. A. Collins, D. Z. Y. Ting, M. W. Wang, and T. C. McGill. Interface roughness and asymmetry in InAs/GaSb superlattices studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 72(17):2749, 1994.
- [25] Wayne H. Lau and Michael E. Flatte. Effect of interface structure on the optical properties of InAs/GaSb laser active regions. *Appl. Phys. Lett.*, 80(10), 2002.
- [26] Rita Magri and Alex Zunger. Effects of interfacial atomic segregation and intermixing on the electronic properties of InAs/GaSb superlattices. *Phys. Rev. B*, 65(16):165302, 2002.
- [27] L-W Wang, S-H Wei, T. Mattila, A. Zunger, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer. Multiband coupling and electronic structure of (InAs)<sub>n</sub>/(GaSb)<sub>n</sub> superlattices. *Phys. Rev. B*, 60(8):5590, 1999.
- [28] H. J. Haugan, G. J. Brown, and L. Grazulis. Effect of interfacial formation on the properties of very long wavelength infrared InAs/GaSb superlattices. J. Vac. Sci. Technol. B, 29(3), 2011.
- [29] R. Kaspi, J. Steinshnider, M. Weimer, C. Moeller, and A. Ongstad. As-soak control of the InAs-on-GaSb interface. J. Cryst. Growth, 225:544, 2001.

- [30] S. Francoeur, M.J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje. Band gap of GaAs<sub>1−x</sub>Bi<sub>x</sub>, 0<x<3.6%. Appl. Phys. Lett., 82:3874, 2003.</p>
- [31] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 97(6):67205, 2006.
- [32] Yuxin Song, Yi Gu, Jun Shao, and Shumin Wang. Dilute bismides for mid-ir applications. In Handong Li and Zhiming M. Wang, editors, *Bismuth-Containing Compounds*, volume 186 of *Springer Series in Materials Science*, pages 1–27. Springer New York, 2013.
- [33] M. K. Rajpalke, W. M. Linhart, M. Birkett, K. M. Yu, D. O. Scanlon, J. Buckeridge, T. S. Jones, M. J. Ashwin, and Tim D. Veal. Growth and properties of GaSbBi alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 103(14):142106, 2013.
- [34] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y. J. Cho, and J. Furdyna. Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 75(4):045203, 2007.
- [35] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Band anticrossing in GaInNAs alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1221, 1999.
- [36] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. Oe. Temperature dependence of  $GaAs_{1-x}Bi_x$  band gap studied by photoreflectance spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42(2A):371, 2003.
- [37] D. G. Cooke, F. A. Hegmann, E. C. Young, and T. Tiedje. Electron mobility in dilute gaas bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89(12):122103, 2006.
- [38] G. Pettinari, A. Polimeni, M. Capizzi, J. H. Blokland, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. C. Young, and T. Tiedje. Influence of bismuth incorporation on the valence and conduction band edges of GaAsBi. *Appl. Phys. Lett.*, 92:262105, 2008.
- [39] Muhammad Usman, Christopher A Broderick, Andrew Lindsay, and Eoin P O'Reilly. Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs. *Phys. Rev. B*, 84(24):245202, 2011.
- [40] Yuxin Song. *Novel Material and Technologies for IR Optoelectronic Applications*. PhD thesis, Chalmers University of technology, 2012.
- [41] 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 科学出版社, 2002.
- [42] G. Pettinari, A. Polimeni, and M. Capizzi. Photoluminescence: A tool for investigating optical, electronic, and structural properties of semiconductors. In Amalia Patane and Naci Balkan, editors, *Semiconductor Research*, volume 150 of *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [43] http://www.webexhibits.org/causesofcolor/11AB.html.
- [44] A. R. Reisinger, R. N. Roberts, S. R. Chinn, and T. H. Myers II. Photoluminescence of infrared-sensing materials using an FTIR spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 60(1):82, 1989.
- [45] F. Fuchs, H. Schneider, P. Koidl, K. Schwarz, H. Walcher, and R. Triboulet. Far-infrared emission by resonant-polaron effects in narrow-band-gap  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *Phys. Rev. Lett.*, 67(10):1310, 1991.

- [46] B. Ullrich and G. J. Brown. Note: Phase sensitive detection of photoluminescence with Fourier transform spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(1):016105, 2012.
- [47] Y. G. Zhang, Y. Gu, K. Wang, X. Fang, A. Z. Li, and K. H. Liu. Fourier transform infrared spectroscopy approach for measurements of photoluminescence and electroluminescence in mid-infrared. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(5):053106, 2012.
- [48] J. Shao, W. Lu, X. Lü, F. Yue, Z. Li, S. Guo, and J. Chu. Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan fourier transform infrared spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:063104, 2006.
- [49] J. Shao, F. Yue, X. Lü, W. Lu, W. Huang, Z. Li, S. Guo, and J. Chu. Photomodulated infrared spectroscopy by a step-scan fourier transform infrared spectrometer. *Appl. Phys. Lett.*, 89:182121, 2006.
- [50] F. H. Pollak and H. Shen. Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microstructures, surfaces/interfaces and devices. *Mater. Sci. Eng.*, R., 10(7-8):275, 1993.
- [51] T. J. C. Hosea, M. Merrick, and B. N. Murdin. A new fourier transform photo-modulation spectroscopic technique for narrow band-gap materials in the mid- to far-infra-red. *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 202(7):1233, 2005.
- [52] J. Shao, W. Lu, F. Yue, X. Lü, W. Huang, Z. Li, S. Guo, and J. Chu. Photoreflectance spectroscopy with a step-scan fourier-transform infrared spectrometer: Technique and applications. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:013111, 2007.
- [53] Jun Shao, Lu Chen, F-X Zha, Wei Lu, Xiang Lu, Shaoling Guo, Li He, and Junhao Chu. Modulation mechanism of infrared photoreflectance in narrow-gap HgCdTe epilayers: A pump power dependent study. J. Appl. Phys., 108(2):023518, 2010.
- [54] Ma Li-Li, Shao Jun, Lü Xiang, Guo Shao-Ling, and Lu Wei. Spectral resolution effects on the lineshape of photoreflectance. *Chin. Phys. Lett.*, 28(4):047801, 2011.
- [55] J. Shao, L. Chen, X. Lü, W. Lu, L. He, S. Guo, and J. Chu. Realization of photoreflectance spectroscopy in very-long wave infrared of up to 20 μm. *Appl. Phys. Lett.*, 95:041908, 2009.
- [56] J. J. Sakurai. Modern Quantum Mechanics. 世界图书出版公司, 2007.
- [57] 方容川. 固体光谱学. 中国科技大学出版社, 2003.
- [58] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. J. Appl. Phys., 89:5815, 2001.
- [59] R. E. Nahory and J. L. Shay. Reflectance modulation by the surface field in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 21:1569, 1968.
- [60] J. G. Gay and L. T. Klauder. Mechanism for the photoreflectance effect. *Phys. Rev.*, 172:811, 1968.
- [61] H. Shen and M. Dutta. Franz keldysh oscillations in modulation spectroscopy. J. Appl. Phys., 78(4):2151, 1995.
- [62] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Schottky-barrier electroreflectance: Application to GaAs. *Phys. Rev. B*, 7:4605, 1973.
- [63] H. Kroemer. The 6.1 Å family (InAs, GaSb, AlSb) and its heterostructures: a selective review. *Physica E*, 20(3):196, 2004.

- [64] Y. Wei, A. Gin, M. Razeghi, and G. J. Brown. Type II InAs/GaSb superlattice photovoltaic detectors with cutoff wavelength approaching 32 μm. *Appl. Phys. Lett.*, 81:3675, 2002.
- [65] L. Esaki. A bird's-eye view on the evolution of semiconductor superlattices and quantum wells. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1986.
- [66] Hua Jiang, Lei Wang, Qing-feng Sun, and X. C. Xie. Numerical study of the topological anderson insulator in HgTe/CdTe quantum wells. *Phys. Rev. B*, 80:165316, 2009.
- [67] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B*, 34(8):5621, 1986.
- [68] C. G. Van de Walle. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. *Phys. Rev. B*, 39(3):1871, 1989.
- [69] P. Harrison. Quantum wells, wires and dots. Wiley Online Library, 2005.
- [70] Jun Shao, Achim Dörnen, Rolf Winterhoff, and Ferdinand Scholz. Ordering parameter and band-offset determination for ordered  $Ga_xIn_{1-x}P/(Al_{0.66}Ga_{0.34})_yIn_{1-y}P$  quantum wells. *Phys. Rev. B*, 66:035109, 2002.
- [71] Evan O. Kane. Band structure of indium antimonide. J. Phys. Chem. Solids, 1(4):249, 1957.
- [72] J. M. Luttinger. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory. *Phys. Rev.*, 102(4):1030, 1956.
- [73] FT-IR 多媒体教程.
- [74] Jun Shao, Achim Dornen, Enno Baars, Xiaoguang Wang, and Junhao Chu. Photoluminescence and absorption identification of Ti<sup>3+</sup> in zinc telluride. *Semicond. Sci. Technol.*, 17(12):1213, 2002.
- [75] J. Shao, R. Winterhoff, A. Dörnen, E. Baars, and J. Chu. Ordering effects on optical transitions in  $Ga_xIn_{1-x}P/(Al_{0.66}Ga_{0.34})_yIn_{1-y}P$  quantum wells studied by photoluminescence and reflectivity spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 68(16):165327, 2003.
- [76] J. Shao, X. Lü, F. Yue, W. Huang, S. Guo, and J. Chu. Magnetophotoluminescence study of GaInP quantum wells with CuPt-type long-range ordering. *J. Appl. Phys.*, 100:053522, 2006.
- [77] L. Zhu, J. Shao, X. Lü, S. Guo, and J. Chu. Competition of compressive strain with substrate misorientation in CuPt-type ordered GaInP/AlGaInP quantum wells. J. Appl. Phys., 109:013509, 2011.
- [78] J. Shao, W. Lu, G. K. O. Tsen, S. Guo, and J. M. Dell. Mechanisms of infrared photoluminescence in HgTe/HgCdTe superlattice. J. Appl. Phys., 112(6):063512, 2012.
- [79] F-X Zha, Jun Shao, J. Jiang, and W. Y. Yang. "Blueshift" in photoluminescence and photovoltaic spectroscopy of the ion-milling formed n-on-p HgCdTe photodiodes. *Appl. Phys. Lett.*, 90(20):201112, 2007.
- [80] Yanhua Zhang, Wenquan Ma, Yulian Cao, Jianliang Huang, Yang Wei, Kai Cui, and Jun Shao. Long wavelength infrared InAs/GaSb superlattice photodetectors with InSb-like and mixed interfaces. *IEEE J. Quantum Electron.*, 47(12):1475, 2011.

- [81] Yajun Wei and Manijeh Razeghi. Modeling of type-II InAs/GaSb superlattices using an empirical tight-binding method and interface engineering. *Phys. Rev. B*, 69(8):085316, 2004.
- [82] S. G. Lyapin, P. C. Klipstein, N. J. Mason, and P. J. Walker. Raman selection rules for the observation of interface modes in InAs/GaSb superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 74(16):3285, 1995.
- [83] Andrew P. Ongstad, Gregory C. Dente, Michael L. Tilton, Donald Gianardi, and George Turner. Linewidth analysis of the photoluminescence from InAs/GaSb/InAs/AlSb type-II superlattices. J. Appl. Phys., 87(11):7896, 2000.
- [84] J. B. Rodriguez, P. Christol, L. Cerutti, F. Chevrier, and A. Joullié. Mbe growth and characterization of type-II InAs/GaSb superlattices for mid-infrared detection. J. Cryst. Growth, 274(1):6, 2005.
- [85] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow. Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 67(11):7034, 1990.
- [86] J. A. H. Stotz and M. L. W. Thewalt. Acceptor identification using magnetophotoluminescence of bound exciton states in InSb. *Phys. Rev. B*, 67(15):155210, 2003.
- [87] S. P. Li, W. F. Love, and S. C. Miller. Electron shielding in n-InSb. *Phys. Rev.*, 162(3):728, 1967.
- [88] E. W. Fenton and R. R. Haering. Magnetic-field-induced Mott transition in semiconductors. *Phys. Rev.*, 159:593, 1967.
- [89] L. Dmowski, M. Baj, P. Ioannides, and R. Piotrzkowski. Capture and emission of electrons by the resonant state strongly coupled to the lattice in *n*-InSb. *Phys. Rev. B*, 26:4495, 1982.
- [90] Louis-Claude Brunel, Serge Huant, Michal/ Baj, and Witold Trzeciakowski. Shallow donors in magnetic fields in zinc-blende semiconductors. II. magneto-optical study of InSb under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 33:6863, 1986.
- [91] Kun Liu, J. H. Chu, G. Z. Zheng, S. L. Guo, and D. Y. Tang. Magneto-transport properties of semiconductors from flatband magnetocapacitance spectroscopy. J. Appl. Phys., 81(3):1250, 1997.
- [92] Jun Shao, Lili Ma, Xiang Lü, Wei Lu, Jun Wu, F.-X. Zha, Y.-F. Wei, Z.-F. Li, S.-L. Guo, J.-R. Yang, Li He, and J.-H. Chu. Evolution of infrared photoreflectance lineshape with temperature in narrow-gap HgCdTe epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 93(13):131914, 2008.
- [93] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149, 1967.
- [94] NelsonL. Rowell and Henry Buijs. Double modulation fourier transform infrared photoluminescence of InSb. *Microchim. Acta*, 94(1-6):435, 1988.
- [95] A. Höglund, C. W. M. Castleton, M. Göthelid, B. Johansson, and S. Mirbt. Point defects on the (110) surfaces of InP, InAs, and InSb: A comparison with bulk. *Phys. Rev. B*, 74:075332, 2006.
- [96] H. A. Tahini, A. Chroneos, S. T. Murphy, U. Schwingenschlögl, and R. W. Grimes. Vacancies and defect levels in III – V semiconductors. J. Appl. Phys., 114(6):063517, 2013.

- [97] Y. J. Jin, D. H. Zhang, X. Z. Chen, and X. H. Tang. Sb antisite defects in InSb epilayers prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 318(1):356, 2011.
- [98] D. N. Talwar and C. S. Ting. Tight-binding calculations for the electronic structure of isolated vacancies and impurities in III-V compound semiconductors. *Phys. Rev. B*, 25(4):2660, 1982.
- [99] J. Steinshnider, J. Harper, M. Weimer, C-H Lin, S. S. Pei, and D. H. Chow. Origin of antimony segregation in GaInSb/InAs strained-layer superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21):4562, 2000.
- [100] H. J. Haugan, G. J. Brown, S. Elhamri, S. Pacley, B. V. Olson, and T. F. Boggess. Post growth annealing study on long wavelength infrared InAs/GaSb superlattices. J. Appl. Phys., 111:053113, 2012.
- [101] J. H. Li, D. W. Stokes, Ondřej Caha, S. L. Ammu, J. Bai, K. E. Bassler, and S. C. Moss. Morphological instability in InAs/GaSb superlattices due to interfacial bonds. *Phys. Rev. Lett.*, 95(9):096104, 2005.
- [102] Y. Livneh, P. C. Klipstein, O. Klin, N. Snapi, S. Grossman, A. Glozman, and E. Weiss. k·p model for the energy dispersions and absorption spectra of InAs/GaSb type-II superlattices. *Phys. Rev. B*, 86(23):235311, 2012.
- [103] G. Staszczak, I. Gorczyca, T. Suski, X. Q. Wang, Niels Egede Christensen, Axel Svane, E. Dimakis, and T. D. Moustakas. Photoluminescence and pressure effects in short period InN/GaN superlattices. J. Appl. Phys., 113(12):123101, 2013.
- [104] G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac, A. Forchel, H. Nickel, W. Schlapp, and R. Lösch. Influence of barrier height on carrier dynamics in strained  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  quantum wells. *Phys. Rev. B*, 43(11):9312, 1991.
- [105] B Klein, E Plis, M N Kutty, N Gautam, A Albrecht, S Myers, and S Krishna. Varshni parameters for InAs/GaSb strained layer superlattice infrared photodetectors. J. Phys. D, 44(7):075102.
- [106] N. Bertru, A. N. Baranov, Y. Cuminal, G. Boissier, C. Alibert, A. Joullie, and B. Lambert. Spontaneous emission from InAs/GaSb quantum wells grown by molecular beam epitaxy. J. Appl. Phys., 85(3):1989, 1999.
- [107] H. J. Haugan, B. Ullrich, L. Grazulis, S. Elhamri, G. J. Brown, and W. C. Mitchel. Optical and electrical quality improvements of undoped InAs/GaSb superlattices. J. Vac. Sci. Technol., 28:C3C19, 2010.
- [108] I. P. Marko, Z. Batool, K. Hild, S. R. Jin, N. Hossain, T. J. C. Hosea, J. P. Petropoulos, Y. Zhong, P. B. Dongmo, J. M. O. Zide, and S. J. Sweeney. Temperature and Bi-concentration dependence of the bandgap and spin-orbit splitting in InGaBiAs/InP semiconductors for mid-infrared applications. *Appl. Phys. Lett.*, 101(22):221108, 2012.
- [109] Suchi Guha, Qingsheng Cai, Meera Chandrasekhar, Holalkere R. Chandrasekhar, Hyunjung Kim, A. D. Alvarenga, R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, and M. R. Melloch. Photoluminescence of short-period GaAs/AlAs superlattices: A hydrostatic pressure and temperature study. *Phys. Rev. B*, 58(11):7222, 1998.
- [110] A. Fasolino, E. Molinari, and J. C. Maan. Calculated superlattice and interface phonons of InAs/GaSb superlattices. *Phys. Rev. B*, 33(12):8889, 1986.

- [111] Y. S. Chiu, M. H. Ya, W. S. Su, and Y. F. Chen. Properties of photoluminescence in type-II GaAsSb/GaAs multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 92(10):5810, 2002.
- [112] Dapeng Xu, A. P. Litvinchuk, X. Wang, A. Delaney, H. Le, and S. S. Pei. Structure stability of short-period InAs/AlSb superlattices. *J. Cryst. Growth*, 251(1):547, 2003.
- [113] Martín Muñoz, Fred H. Pollak, M. B. Zakia, N. B. Patel, and J. L. Herrera-Pérez. Temperature dependence of the energy and broadening parameter of the fundamental band gap of GaSb and Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub>/GaSb (0.07< x< 0.22, 0.05< y< 0.19) quaternary alloys using infrared photoreflectance. *Phys. Rev. B*, 62:16600, 2000.
- [114] Anurag Mittal, R. G. Wheeler, M. W. Keller, D. E. Prober, and R. N. Sacks. Electronphonon scattering rates in GaAs/AlGaAs 2DEG samples below 0.5 K. *Surface science*, 361:537, 1996.
- [115] I. P. Seetoh, C. B. Soh, E. A. Fitzgerald, and S. J. Chua. Auger recombination as the dominant recombination process in indium nitride at low temperatures during steadystate photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 102:101112, 2013.
- [116] Chih-Hsiang Lin, S. S. Pei, H. Q. Le, J. R. Meyer, and C. L. Felix. Low-threshold quasi-cw type-II quantum well lasers at wavelengths beyond 4 μm. *Appl. Phys. Lett.*, 71(22):3281, 1997.
- [117] R. Kaspi, A. Ongstad, G. C. Dente, J. Chavez, M. L. Tilton, and D. Gianardi. High power and high brightness from an optically pumped InAs/InGaSb type-II midinfrared laser with low confinement. *Appl. Phys. Lett.*, 81(3):406, 2002.
- [118] Thomas Nuytten, Manus Hayne, Bhavtosh Bansal, H. Y. Liu, Mark Hopkinson, and Victor V. Moshchalkov. Charge separation and temperature-induced carrier migration in  $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$  multiple quantum wells. *Phys. Rev. B*, 84(4):045302, 2011.
- [119] B. Q. Sun, D. S. Jiang, X. D. Luo, Z. Y. Xu, Z. Pan, L. H. Li, and R. H. Wu. Interband luminescence and absorption of GaNAs/GaAs single-quantum-well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2862, 2000.
- [120] K. Leosson, J. R. Jensen, W. Langbein, and J. M. Hvam. Exciton localization and interface roughness in growth-interrupted GaAs/AlAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, 61(15):10322, 2000.
- [121] Mitsuru Sugawara, Niroh Okazaki, Takuya Fujii, and Susumu Yamazaki. Diamagnetic shift and oscillator strength of two-dimensional excitons under a magnetic field in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP quantum wells. *Phys. Rev. B*, 48(12):8848, 1993.
- [122] Y. J. Wang, X. Wei, Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, Y. G. Hong, and C. W. Tu. Evolution of the electron localization in a nonconventional alloy system  $GaAs_{1-x}N_x$  probed by high-magnetic-field photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 82(25):4453, 2003.
- [123] S. Francoeur, S. Tixier, E. Young, T. Tiedje, and A. Mascarenhas. Bi isoelectronic impurities in GaAs. *Phys. Rev. B*, 77(8):085209, 2008.
- [124] V. P. Germogenov, Y. I. Otman, V. V. Chaldyshev, and Y. V. Shartsev. Width of the band-gap in GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> solid-solutions. *Sov. Phys. Semicond-USSR*, 23(8):942, 1989.
- [125] S. K. Das, T. D. Das, S. Dhar, M. de La Mare, and A. Krier. Near infrared photoluminescence observed in dilute GaSbBi alloys grown by liquid phase epitaxy. *Infrared Phys. Technol.*, 55:156, 2012.

- [126] M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen. Native defects and self-diffusion in GaSb. J. Appl. Phys., 91:4988, 2002.
- [127] A. N. Danilewsky, S. Lauer, J. Meinhardt, K. W. Benz, B. Kaufmann, R. Hofmann, and A. Dornen. Growth and characterization of GaSb bulk crystals with low acceptor concentration. J. Electron. Mater., 25(7):1082, 1996.
- [128] Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, and Masahiro Yoshimoto. Structural investigation of  $GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs$  multiquantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 93(13):131915, 2008.
- [129] D. Gammon, B. V. Shanabrook, and D. S. Katzer. Excitons, phonons, and interfaces in GaAs/AlAs quantum-well structures. *Phys. Rev. Lett.*, 67(12):1547, 1991.
- [130] A. Zrenner, L. V. Butov, M. Hagn, G. Abstreiter, G. Böhm, and G. Weimann. Quantum dots formed by interface fluctuations in AlAs/GaAs coupled quantum well structures. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3382, 1994.
- [131] Jun Shao, Dieter Haase, Achim Dornen, Volker Harle, and Ferdinand Scholz. Tensile strained InGaAs/InP multiple-quantum-well structures studied by magneto-optical spectroscopy. J. Appl. Phys., 87(9):4303, 2000.
- [132] Y. Song, S. Wang, I. Saha Roy, P. Shi, and A. Hallen. Growth of  $GaSb_{1-x}Bi_x$  by molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 30(2):02B114, 2012.
- [133] Q. X. Zhao, S. M. Wang, Y. Q. Wei, M. Sadeghi, A. Larsson, and M. Willander. Effect of growth temperature and post-growth thermal annealing on carrier localization and deep level emissions in GaNAs/GaAs quantum well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 86:121910, 2005.
- [134] S. Imhof, A. Thranhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Koster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, Dan A. Beaton, T. Tiedje, and O. Rubel. Clustering effects in Ga(AsBi). *Appl. Phys. Lett.*, 96(13):131115, 2010.
- [135] H. Xie, J. Katz, W. I. Wang, and Y. C. Chang. Normal incidence infrared photoabsorption in p-type GaSb/GaxAl<sub>1-x</sub>Sb quantum wells. J. Appl. Phys., 71(6):2844, 1992.
- [136] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler, and L. M. Sander. Effect of strain on surface morphology in highly strained InGaAs films. *Phys. Rev. Lett.*, 66(23):3032, 1991.
- [137] Y. Song, S. Wang, I. Saha Roy, P. Shi, A. Hallen, and Z. Lai. Molecular beam epitaxy growth of InSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> thin films. *J. Cryst. Growth*, 378:323, 2013.
- [138] G. Pettinari, A. Polimeni, JH Blokland, R. Trotta, P. C. M. Christianen, M. Capizzi, J. C. Maan, X. Lu, E. C. Young, and T. Tiedje. Compositional dependence of the exciton reduced mass in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> (x=0-10%). *Phys. Rev. B*, 81(23):235211, 2010.
- [139] J. C. Fan and Y. F. Chen. Effect of disorder-induced band mixing on the conduction-band effective mass of InAlGaAs alloys lattice matched to InP. J. Appl. Phys., 80(2):1239, 1996.
- [140] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, and S. J. Sweeney. The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing. J. Appl. Phys., 111(11):113108, 2012.

- [141] J. Shao, W. Lu, M. Sadeghi, X. Lü, S. M. Wang, L. Ma, and A. Larsson. Evolution of valence-band alignment with nitrogen content in GaNAs/GaAs single quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 93:031904, 2008.
- [142] C. C. Ling, W. K. Mui, C. H. Lam, C. D. Beling, S. Fung, M. K. Lui, K. W. Cheah, K. F. Li, Y. W. Zhao, and M. Gong. Gallium vacancy and the residual acceptor in undoped GaSb studied by positron lifetime spectroscopy and photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 80:3934, 2002.
- [143] M Ichimura, K Higuchi, Y Hattori, T Wada, and N Kitamura. Native defects in the AlGaSb alloy semiconductor. J. Appl. Phys., 68:6153, 1990.
- [144] D. F. Nelson, R. C. Miller, and D. A. Kleinman. Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B*, 35(14):7770, 1987.
- [145] M. A. Berding, A. Sher, A.-B. Chen, and W. E. Miller. Structural properties of bismuthearing semiconductor alloys. *J. Appl. Phys.*, 63(1), 1988.
- [146] K. Wang, Y. Gu, H. F. Zhou, L. Y. Zhang, C. Z. Kang, M. J. Wu, W. W. Pan, P. F. Lu, Q. Gong, and S. M. Wang. InPBi single crystals grown by molecular beam epitaxy. *Sci. Rep.*, 4:5449, 2014.
- [147] Y. Gu, K. Wang, H. Zhou, Y. Li, C. Cao, L. Zhang, Y. Zhang, Q. Gong, and S. Wang. Structural and optical characterizations of InPBi thin films grown by molecular beam epitaxy. *Nanoscale Res. Lett.*, 9:24, 2014.
- [148] W. J. Turner, W. E. Reese, and G. D. Pettit. Exciton absorption and emission in InP. *Phys. Rev.*, 136(5A):A1467, 1964.
- [149] P. Dreszer, W. M. Chen, K. Seendripu, J. A. Wolk, W. Walukiewicz, B. W. Liang, C. W. Tu, and E. R. Weber. Phosphorus antisite defects in low-temperature InP. *Phys. Rev. B*, 47(7):4111, 1993.
- [150] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule. Evidence of strong carrier localization below 100 K in a GaInNAs/GaAs single quantum well. *Appl. Phys. Lett.*, 76(16):2241, 2000.
- [151] M. Kunzer, W. Jost, U. Kaufmann, H. M. Hobgood, and R. N. Thomas. Identification of the Bi<sub>Ga</sub> heteroantisite defect in GaAs:Bi. *Phys. Rev. B*, 48:4437, 1993.
- [152] D. L. Sales, E. Guerrero, J. F. Rodrigo, P. L. Galindo, A. Yáñez, M. Shafi, A. Khatab, R. H. Mari, M. Henini, S. Novikov, M. F. Chisholm, and S. I. Molina. Distribution of bismuth atoms in epitaxial GaAsBi. *Appl. Phys. Lett.*, 98:101902, 2011.
- [153] S. D. Lin and C. P. Lee. Self-assembled GaAs antidots growth in InAs matrix on (100) InAs substrate. *Physica E*, 25(4):335, 2005.
- [154] D. A. Tenne, V. A. Haisler, A. I. Toropov, A. K. Bakarov, A. K. Gutakovsky, D. R. T. Zahn, and A. P. Shebanin. Raman study of self-assembled GaAs and AlAs islands embedded in InAs. *Phys. Rev. B*, 61:13785, 2000.
- [155] W. H. Jiang, X. L. Ye, B. Xu, H. Z. Xu, D. Ding, J. B. Liang, and Z. G. Wang. Anomalous temperature dependence of photoluminescence from InAs quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 88(5):2529, 2000.

- [156] Hao Lee, Weidong Yang, and Peter C Sercel. Temperature and excitation dependence of photoluminescence line shapein InAs/GaAs quantum-dot structures. *Phys. Rev. B*, 55(15):9757, 1997.
- [157] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure. *Phys. Rev. B*, 52:11969, 1995.
- [158] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, and K. Urban. Microscopic identification of the compensation mechanisms in Si-doped GaAs. *Phys. Rev. B*, 54(15):10288, 1996.

# 作者简介及在学期间取得成果

## 一、作者简历

1987年7月29日出生于广东省雷州市。

2006 年 9 月 - 2010 年 6 月,在华南理工大学理学院应用物理学系获得学士学位。期间先后获得华南理工大学三好学生、国家励志奖学金 (2008,2009 年)、优秀毕业生和优秀毕业设计(论文)奖(2010 年)。

2010年9月-2015年5月,在中国科学院上海技术物理研究所硕博连读。 期间先后获得研究所二等奖学金及三好学生(2011,2012,2013和2014年)。

## 二、已发表/接受学术论文

- Xiren Chen, Yuxin Song, Liang Zhu, S. M. Wang, Wei Lu, Shaoling Guo and Jun Shao. Shallow-terrace-like interface in dilute-bismuth GaSb/AlGaSb single quantum wells evidenced by photoluminescence. J. Appl. Phys., 113:153505, 2013.
- Xiren Chen, Yi Zhou, Liang Zhu, Zhen Qi, Qingqing Xu, Zhicheng Xu, Shaoling Guo, Jianxin Chen, Li He and Jun Shao. Evolution of interfacial properties with annealing in InAs/GaSb superlattice probed by infrared photoluminescence. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53:082201, 2014.
- CHEN Xi-Ren, SONG Yun-Xin, ZHU Liang-Qing, QI Zhen, ZHU Liang, ZHA Fang-Xing, GUO Shao-Ling, WANG Shu-Min and SHAO Jun. Bismuth effects on electronic levels in GaSb(Bi)/AlGaSb quantum wells probed by infrared photoreflectance. *Chin. Phys. Lett.*, 32:067301, 2015. (In press)
- **陈熙仁**,宋禹忻,朱亮,王庶民,邵军,光致发光研究 GaSbBi 单量子阱的带边能级,第十九届全国半导体物理学术会议,2013.
- 5. Shumin Wang, Yuxin Song, Kai Wang, Yi Gu, Huan Zhao, Xiren Chen, Hong Ye, Haifei Zhou, Chuanzheng Kang, Yaoyao Li, Cunfang Cao, Liyao Zhang, Jun Shao, Qian Gong, and Yonggang Zhang. Noval dilute bismides for IR optoelectronics applications. *Asia Communications and Photonics Conference*, 2013.
- Yuxin Song, Yi Gu, Hong Ye, Peixiong Shi, Anders Hallen, Xiren Chen, Jun Shao, Shumin Wang. Dilute bismides for near and mid-infrared applications. 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 2013.

### 三、申请/获授权专利

- 1. 邵军, **陈熙仁**, 吕翔, 朱亮, 祁镇, "快速检测 Ⅱ 型红外超晶格界面质量的 光谱方法和装置", 国家发明专利 [ZL 201310039046.X];
- 邵军, 陈熙仁, "二维分辨扫描成像红外调制光致发光光谱测试装置及方法", 申请国家发明专利 [CN 201410120925.X];
- 3. 邵军,朱亮,**陈熙仁**,"基于傅立叶变换红外光谱仪的磁光调制反射光谱装置",申请国家发明专利 [CN 201410258864.3]。

### 四、项目与获奖情况

- 1. 主持完成所创新项目 (QZY74, 2011.11-13.11), "II 型能带 Ga(Al)As(Sb)/InAs 量子点和 InAs/GaSb 超晶格的红外调制光谱研究",获技物所创新二等奖;
- 主持完成所创新项目 (QZY124, 2013.12-14.12), "InAs/GaSb II 类超晶格界 面能级红外光调制反射光谱研究";
- 3. 参与国家基金面上项目 (61176075, 2012.01-15.12), "InAs/GaSb 超晶格红外 探测材料的调制光谱研究";
- 参与国家基金面上项目 (11274329, 2013.01-16.12), "铋量子阱界面效应与 能带结构的调制光谱研究";
- 5. 参与国家重点基础研究发展 (973) 计划课题 (2014CB643900, 2014.01-18.12),"稀铋稀氮中红外材料与器件物理";
- 参与中国科学院科研装备研制项目 (2014.01-15.12), "二维空间分辨与扫描 成像红外光致发光谱实验系统";
- 7. 参与上海市科委基础研究重点项目 (11JC1413800, 2012.01-14.12), "红外光 电转换低维结构材料界面性能与优化设计";
- 8. 陈熙仁,宋禹忻,朱亮,王庶民,邵军,第19界全国半导体物理学术会 议(2013年)"优秀张贴报告"奖。