

偏振差分反射光谱研究半导体材料的平面内光学各向异性

赵雷¹, 陈涌海², 左玉华¹, 王海宁³, 时文华¹

1. 中国科学院半导体研究所, 集成光电子国家重点联合实验室, 北京 100083

2. 中国科学院半导体研究所, 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083

3. 中国科学院电子学研究所, 传感技术国家重点实验室, 北京 100080

摘要 介绍了偏振差分反射光谱的原理, 并结合半导体材料平面内光学各向异性的来源, 总结了偏振差分反射光谱作为一种重要的表面、界面分析技术在半导体材料研究中的应用, 并分析指出其在 Si 基材料光电改性研究中将会起到重要作用。

主题词 偏振差分反射光谱; 半导体; 平面内光学各向异性; 光电改性

中图分类号: O433, TN301.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1185-05

引言

光吸收谱和光反射谱能够反映出材料的许多性质^[1, 2]。当光照射到固体材料上时, 由于光与电子、离子间的相互作用, 电子将以光频在入射光的电矢量方向上做受迫运动, 产生极化位移。如果在不同的方向上, 电子产生这种极化位移的大小不同, 材料就表现出光学各向异性, 并在其吸收谱和反射谱中表现出来。Aspnes 等^[3]在 20 世纪 80 年代发展了偏振差分反射光谱(RDS: reflectance difference spectroscopy, 或者 RAS: reflectance anisotropy spectroscopy)技术, 它可以测量出样品在垂直于入射光传播方向的平面内, 两个相互垂直的方向上的振幅反射系数的细微差异, 即平面内光学各向异性。RDS 的响应灵敏度非常高, 精度可达 10^{-5} 量级^[4], 被广泛用来测量多种材料体系的光学各向异性。随着光电子集成(OEIC)和光子集成(PIC)成为研究热点, 人们迫切需要知道半导体材料的光学性质。低维半导体技术和微细加工技术使得半导体的表面和界面性质对整体结构性质的影响越来越明显。RDS 作为一种敏感的光学分析技术, 在半导体材料的光学、光电领域正发挥着重要的作用。

1 偏振差分反射光谱测量原理^[5]

如图 1 中所示, 假设光沿 $[001]$ 方向(z 轴)传播, 起偏器(Polarizer)的偏振方向与光弹性调制器(photoelastic modulator: PEM)的主轴方向平行, 检偏器(Analyser)的偏振方向

与它们成 45° 角, 并平行于样品的 (001) 面内某个光学各向异性的主轴方向, 例如 $[110]$ 方向或者 $[2110]$ 方向(分别设为 x 轴和 y 轴), 相应的振幅反射系数为 r_x 和 r_y 。光源发出的光经单色仪分光后照射到起偏器上获得线偏振光, 这束线偏振光近垂直的入射到样品表面上, 振幅为 E_0 , 经样品反射后的反射光被 PEM 调制, 再经过检偏器, 只剩下平行于检偏器偏振方向上的分量, 探测器探测到的光强信号为

$$I = \frac{RE_0^2}{2} \left[1 + J_0(<) \operatorname{Re} \left(\frac{S_r}{r} \right) + 2J_2(<) \operatorname{Re} \left(\frac{S_r}{r} \right) \cos 2X + 2J_1(<) \operatorname{Im} \left(\frac{S_r}{r} \right) \sin X + \dots \right]$$

其中, X 为 PEM 的调制频率; $<$ 为 PEM 的位相振幅; r 为样品的反射系数, $R = \frac{1}{4} |r_x + r_y|^2$ 是样品的反射率; $\frac{S_r}{r} =$

$2 \frac{r_x - r_y}{r_x + r_y}$, Re 代表取实部, Im 代表取虚部; J_n 是 n 阶 Bessel 函数。具体推导见文献^[5]。

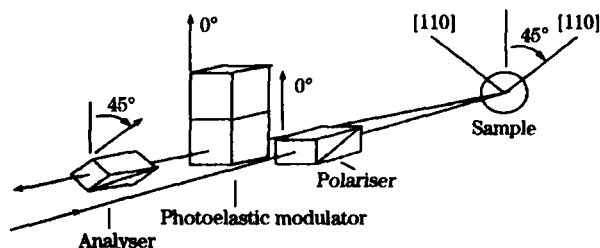


Fig 1 Schematic diagram of reflectance difference spectroscopy^[5]

收稿日期: 200505216, 修订日期: 20050826

基金项目: 国家自然科学基金(6036010, 60390074, 90401001)和中国科学院专项计划项目(1731000500010)资助

作者简介: 赵雷, 1979 年生, 中国科学院半导体研究所博士研究生

探测器探测到的光强信号包含许多不同频率的成分。选择 $\omega = 1.383 \text{ @ } 2\pi = 2.406$ 弧度, 这时 $J_0(\omega) = 0$, 这样直流分量正比于反射光强, 二倍频分量正比于 $\text{Re}\left(\frac{S_r}{r}\right)$, 一倍频分量正比于 $\text{Im}\left(\frac{S_r}{r}\right)$, 利用三台锁相放大器 and 一台斩波器就可以通过一次实验同时测出 $\frac{S_r}{r}$ 的实部和虚部。

2 RDS 研究半导体平面内光学各向异性

材料的平面内光学各向异性主要包括^[6]: 表面诱导光学各向异性(SIOA), 界面诱导光学各向异性(IIOA), 体效应比如应变效应引起的光学各向异性和量子限制效应引起的光学各向异性(QCOA)。Hingerl 等^[7]通过往 Si(001) 和 Si(110) 表面施加平面内单轴应力, 用 RDS 研究了应变对其平面内光学各向异性的贡献, 认为在 RDS 响应中, 在半导体介电函数临界点处的尖锐特征是通过弹光效应引起的。还有一些文献[8, 9]研究了量子限制对光学各向异性的贡献。除此之外, 我们所知道的更多的 RDS 研究都集中在对半导体的 SIOA 和 IIOA 的研究上。

2.1 RDS 研究半导体材料表面诱导光学各向异性(SIOA)

清洁的 Si(001) 表面由很多台面(Terrace)构成, Si 原子构成不对称的二聚体(Dimer), 在同一台面中的二聚体彼此平行。在具有小倾角的近(001)面上, 台面之间的台阶是单原子层的(Single step), 每经过一个台阶, 二聚体的排列方向会改变 90°, 这样使得整个晶面在宏观上没有各向异性。当倾角大约在 4° 以上时, 台阶变为双原子层的台阶(Double height step), 在各个台面上二聚体平行排列的方向相同, 此时就能得到净 RDS 响应。Yasuda 等^[10]研究了清洁的与 [110] 方向有 4° 夹角的(001)Si 和(001)Ge-(2@1)重构表面的表面诱导光学各向异性, 并通过在氧气中暴露而将表面二聚体和台阶的贡献区分开来。图 2 和图 3 给出的结果表明, 清洁的(001)Si 的 RDS 特征峰出现在大约 3.3 和 4.2 eV 的位置, 清洁的(001)Ge 的 RDS 特征峰与之相比略有差异。对不同表面状态的 RDS 测试结果表明在 [110] 和 [2110] 方向之

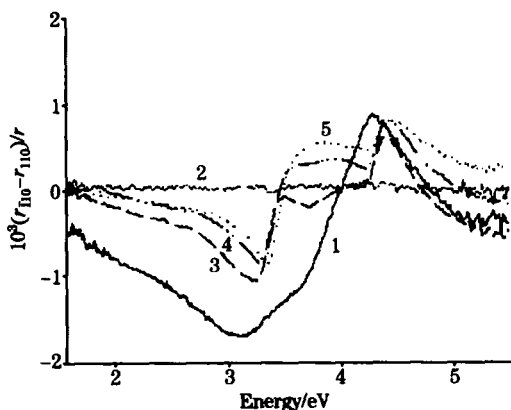


Fig 2 RDS spectra for (001) Si^[10]

1: Chemically cleaned; 2: ~ 5 min, after heating;

3: ~ 30 min, after heating; 4: 1 L O₂; 5: 3 000 L O₂

间的光学各向异性对局域的原子结构非常敏感, 当光的偏振方向与二聚体的方向一致时会被强烈吸收。表面氧化会去除表面的二聚体, 使得各向异性变弱。这说明 RDS 信号主要来源于表面二聚体, 而台阶的贡献不大。

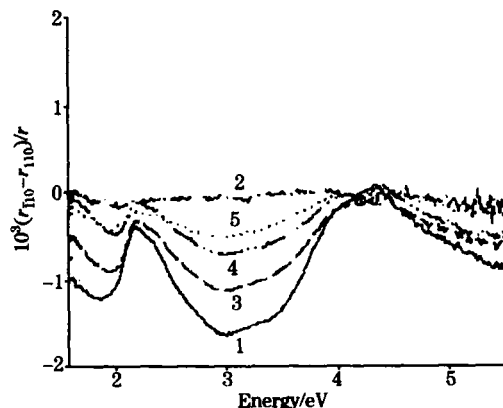


Fig 3 RDS spectra for (001) Ge^[10]

1: Chemically cleaned; 2: After heating;

3: 1 L O₂; 4: 10 L O₂; 5: 1 000 L O₂

020 族化合物半导体材料的(001)表面更加复杂, 依赖于表面的化学状况不同而存在不同的表面重构。但与 Si 相比, 其表面台阶的高度总是半晶格常数的倍数, 因此, 在所有的台面中, 二聚体的排列方向是相同的, 结果, 020 (001)表面总有确定的 RDS 响应。图 4 是 Chiarotti 等^[11]给出的 GaAs(001)表面重构(4@2)和(2@4)的典型 RDS 谱。Ohtake 等^[12]用 RDS 研究了 As 稳定的 GaAs(001)2c(4@4)表面的 Ga As 二聚体结构。在 MBE 系统中, 在存在 As₄ 流量的情况下, 将 GaAs 衬底逐渐从 550 e 降低到 200 e, 用 RDS 谱对 GaAs(001)表面的重构现象进行了观测。图 5 给出的结果表明, 在 520 e 下, 表面是(2@4)重构, 之后, 表面重构逐渐向(4@4)结构转变, 在 430 e 时, 已得到了完全的(4@4)重构。他们通过分析 RDS 谱, 并结合 STM 观察, 认为在一个 α(4@4)原胞中含有三个 Ga As 二聚体, 它们是同向排列的。

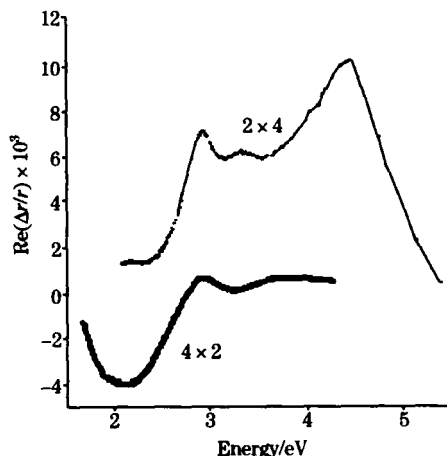


Fig 4 RDS of the As-rich GaAs(001)2x4 and Ga-rich GaAs(001)2x2@2 reconstructions^[11]

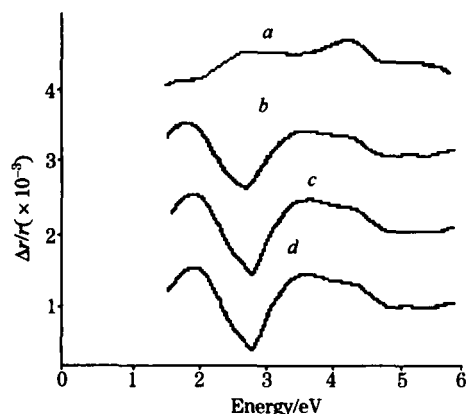


Fig 5 RD spectra for the GaAs(001)2x(4x4) surface at various temperatures^[12]
a: 520 e (with As); b: 430 e (with As);
c: 250 e (with As); d: 250 e (without As)

Rossow 等^[13] 具体分析了 SIOA 的 RDS 响应线型, 指出 SIOA 引起的 RDS 光谱响应主要包括三种特征线型: 类 E 线型, 类 E(E 的能量微分) 线型和类 1/E 线型, 如图 6 所示, 其中 E 是体材料的介电常数。类 E 型由屏蔽效应如表面局域场效应引起, 取决于表面原子的位置; 类 E 线型归因于受表面调制的体电子的结构, 表面台阶引起表面势造成表面和内部体材料之间存在带隙上的差异; 类 1/E 线型的出现与表面粗糙度的各向异性有关。比如清洁的 Si(001) 表面 RDS 谱呈现出类 E 线型, 而化学钝化的 Si(001) 表面则呈现出类 E 线型。无论 RDS 谱具有哪种线型, SIOA 都由材料的表面和内部体材料的光学性质共同决定。

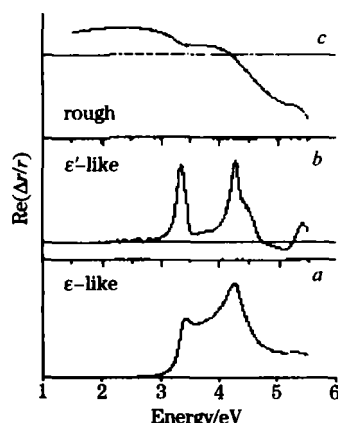


Fig 6 Various basic lineshapes of RDS spectra from SIOA^[13]
a: Dielectric function-like type of lineshape;
b: The energy derivative of E-like type of lineshape;
c: 1/E-like lineshape

显然, 表面状况的改变会引起与 SIOA 相关的 RDS 谱的相应变化, 所以, 在半导体材料外延生长中, RDS 被作为一种有效的即时原位观测工具, 研究表面原子的吸附和脱附, 材料表面的生长动力学等, 在 Ge/Si^[14], AlAs/GaAs^[15], InGaAs/GaAs^[16], InAs/GaAs^[17], Si/GaAs^[18], Ge/GaAs^[19] 等许多材料体系的外延生长中发挥了重要作用。例如,

Mede2Ruiz 等^[16] 利用 RDS 即时监测了 In_{0.3}Ga_{0.7}As 量子点在 GaAs 衬底上的外延生长。如图 7 中所示, RDS 谱随着 In_{0.3}Ga_{0.7}As 淀积量的增加而变化, 在 2.5 eV 处的 RDS 谱强度在 In_{0.3}Ga_{0.7}As 淀积厚度大约为 3.8 nm 时发生急剧变化表明此时发生了 2D/3D 转变。他们用反射式高能电子谱 (RHEED) 对此结果进行了验证, 并采用一种 2D/3D 转变引起的应变场模型进行了计算和解释。正如这些文献中所描述的那样, 通过观测 RDS 谱的变化, 可以即时控制外延生长的材料的淀积量, 从而灵活地设计出各种有用的半导体结构。

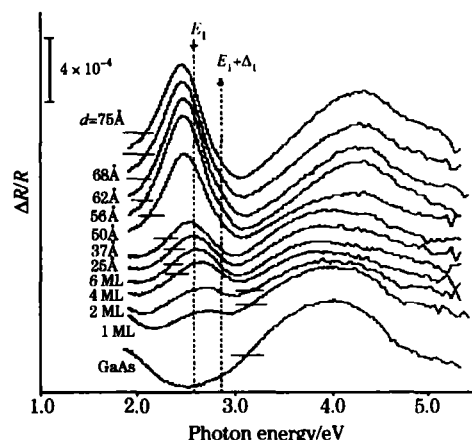


Fig 7 RD spectra for In_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs(001) heterostructure measured at 513 eV. Spectra correspond to a sample that was grown in steps. Epilayer total thickness after each growth step is indicated. Lowermost spectrum corresponds to the c(4x4) GaAs buffer layer just before InGaAs growth initiated. The E₁ and E₁ + Δ₁ energies corresponding to the pseudomorphic epilayer of In_{0.3}Ga_{0.7}As are indicated by vertical dashed lines^[16].

2.2 RDS 研究半导体材料界面诱导光学各向异性(IIOA)

随着量子阱、超晶格异质结构的出现, 界面对半导体材料光学性质的影响越来越明显。常见的许多 II-VI 族半导体材料都具有闪锌矿结构, 人们很早就注意到了闪锌矿半导体的界面对平面内光学各向异性的贡献^[20]。但不是所有的界面都能表现出 IIOA 效应, 阱区和势垒层具有相同原子的 N 型量子阱异质结属于 D_{2d} 点群, 而没有相同原子的属于低对称的 C_{2v} 点群。D_{2d} 点群是单轴的, 其中的界面等价, 在其相对的界面上, 位于 (110) 和 (2110) 正交面上的化学键对各向异性的贡献会相互补偿, 只有外加电场或者内电场才会打破界面之间的这种平衡, 引起 IIOA 效应。而阱区和势垒层不具有相同原子的量子阱异质结不加外场就会表现出各向异性。从物理上说, IIOA 效应来源于界面处由界面势引起的量子阱中轻重空穴之间的耦合, 这种耦合导致相应的空穴电子跃迁几率发生变化, 从而引起光学各向异性。

Chen 等^[21,22] 利用 RDS 对 (001) GaAs/AlGaAs 量子阱, 超晶格体系的 IIOA 进行了系统的研究, 并用 k·p 理论对 RDS 谱进行了详细分析。对于单量子阱, RDS 谱中有对应 1HH y 1E 和 1LH y 1E 跃迁的特征峰, 并且峰的强度随着阱宽的降低而迅速增强, 如图 8 中所示。分析表明这种各向异

性主要来源于界面结构。在对称的超晶格中, 主要是 1HHy 1E 和 1LHy 1E 跃迁峰, 它们强度大体相等, 符号相反, 而在不对称的台阶超晶格中, $1\text{H}1\text{E}$ 峰比 $1\text{L}1\text{E}$ 和 $2\text{H}1\text{E}$ 峰弱的多, 并且 $3\text{H}2\text{E}$ 峰很强。通过往空穴哈密顿量中引入界面势矩阵元, 采用微扰计算得到的 RDS 响应谱与实验结果具有相似的特征。

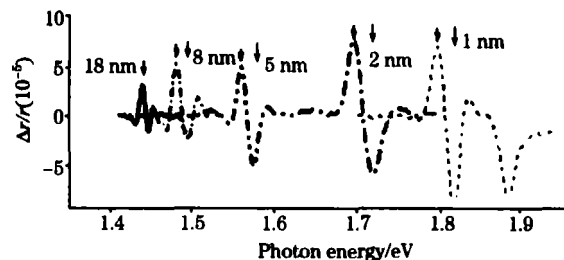


Fig 8 RD spectra of a series of GaAs/Al_{0.36}Ga_{0.64}As single quantum wells with various well widths measured at room temperature. The numbers indicate the well widths^[22].

随着大规模集成电路技术的发展, 人们越来越希望在全光或者电光器件中使用硅基材料。但硅材料属于 O_h 点群, 是各向同性的。而 IIOA 效应为使 Si 基材料具有光学非线性提供了可能。Yu 等^[25] 提出了一种属于 C_{2v} 点群的硅基不对称 δ 型 Si/Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y ($x=0.25$, $y=0.5$) 超晶格。他们在键结构基础上用经典紧束缚方法对 (Si)₈₀/(Si_{0.75}Ge_{0.25})₂₀/(Si_{0.5}Ge_{0.5})₈ (SL1) 和 (Si)₃₂/(Si_{0.75}Ge_{0.25})₈/(Si_{0.5}Ge_{0.5})₇₂ (SL2) 两种结构的吸收谱进行了计算, 并给出了二者在 (001) 面内沿 [110] 和 [2110] 方向的平面内光学各向异性, 如图 9 所示。该结构的平面内各向异性源于不对称界面对载流子的量子限制不对称。我们采用 RDS 谱对类 SL1 结构的 IIOA 进行了实验测定, 初步的结果表明其在可见光和近红

外光谱范围内的 $\frac{\Delta r}{r}$ 可达 10^{-4} 量级。

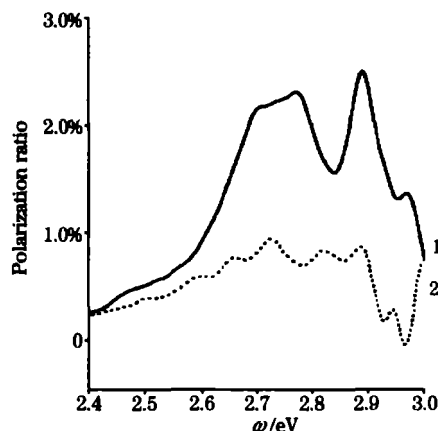


Fig 9 Calculated polarization ratio spectra of SL1 and SL2 under incident [110] and [2110] polarization^[25]
1: SL1; 2: SL2

3 总 结

偏振差分反射光谱(RDS)作为一种敏感的光学分析技术, 在半导体材料的表面和界面研究中, 发挥着越来越重要的作用。RDS 分析表面重构, 可以解释表面化学行为; RDS 用在半导体材料的外延设备中, 可以对材料生长进行实时监控, 从而对材料进行优化设计; 特别的, 用 RDS 研究量子阱、超晶格的界面诱导光学各向异性, 对设计新型光电子器件具有重要的指导意义。发展硅基光电子、光子集成, 需要具有强的光电和电光性能的新型 Si 基材料, 相信 RDS 在 Si 基材料电光改性研究中, 必定是一种方便有效的, 不可或缺的分析手段。

参 考 文 献

- [1] LI Lu2ying, ZHAO You2yuan, YU Sh2rui, et al(李璐瑛, 赵有源, 于世瑞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 266.
- [2] LI Ha2tao, LING Zhen(李海涛, 凌震). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(2): 129.
- [3] Aspnes D E. J. Vac. Sci. Technol. B, 1985, 3: 1498.
- [4] CHEN Yong2hai, et al(陈涌海, 等). Research and Progress of Solid State Electronics(固体电子学研究进展), 2002, 22: 412.
- [5] WAN Shou2ke, et al(万寿科, 等). Journal of Functional Materials and Devices(功能材料与器件学报), 2000, 6: 388.
- [6] Yasuda T. Thin Solid Films, 1998, 312/314: 544.
- [7] Hingerl K, Balderas2Navarro R E, Bonanni A, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 175/176: 769.
- [8] Yang Z, Wong G K, Sou I K, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 2235.
- [9] Koopmans B, Richards B, Santos P V, et al. 23rd International Conference on Physics of Semiconductors. Singapore: World Scientific, 1996, 1891.
- [10] Yasuda T, Mantese L, Rossow U, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 3431.
- [11] Chiarotti G, Chiaradia P, Arciprete F, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 175/176: 777.
- [12] Akihiro Ohtake, Jun Nakamura, Nobuyuki Koguchi, et al. Surf. Sci., 2004, 562/568: 58.
- [13] Rossow U, Mantese L, Aspnes D E. Appl. Surf. Sci., 1998, 122/124: 237.
- [14] Liu Feng, Lagally M G. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 3156.
- [15] Reber A, Habchi M M, Bchetnia A, et al. J. Crystal Growth, 2004, 261: 450.

- [16] MedelRuiz C I, LastraMart nez A, BalderasNavarro R E, et al. Appl. Surf. Sci., 2004, 221: 48.
- [17] Kita T, Tachikawa K, Tango H, et al. Appl. Surf. Sci., 2000, 152160: 503.
- [18] D%weritz L, Sch tzend be P, Reiche M, et al. Surf. Sci., 1998, 4022404: 257.
- [19] Power J R, Weightman P, Cafolla A A. Surf. Sci., 1998, 4022404: 566.
- [20] Gurnick M K, Detemple T A. IEEE. Journal of Quantum Electronics, 1983, QE219: 791.
- [21] Chen Y H, Wang Z G, Yang Z. Chin. Phys. Lett., 1999, 16: 56.
- [22] Chen Y H, Ye X L, et al. Phys. Rev. B, 2002, 66: 195321.
- [23] Ye X, Chen Y H, Xu Bo, et al. EPJ, Appl. Phys., 2004, 27: 297.
- [24] Ye X, Chen Y H, Wang J Z, et al. J. Appl. Phys., 2001, 90: 1266.
- [25] Yu Rong, Zhu Bangfen, Wang Qiming. J. Phys.: Condens. Matter., 2001, 13: L559.

Study on In₂Plane Optical Anisotropy of Semiconductor Materials by Reflectance Difference Spectroscopy

ZHAO Lei¹, CHEN Yonghai², ZUO Yuhua¹, WANG Haoning³, SHI Wenhua¹

1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
2. Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
3. State Key Laboratory of Sensing Technique, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract In the present review, the measuring principle of reflectance difference spectroscopy (RDS) is given. As a powerful tool in the surface and interface analysis technologies, the application of RDS to the research on semiconductor materials is summarized along with the origins of the in₂plane optical anisotropy of semiconductors. And it is believed that RDS will play an important role in the electrooptic modification of S₂based semiconductor materials.

Keywords Reflectance difference spectroscopy; Semiconductor; In₂plane optical anisotropy; Electrooptic modification

(Received May 16, 2005; accepted Aug. 26, 2005)